

UNIVERSITÄT AUGSBURG

DISSERTATION

Zeitaufgelöste optische Spektroskopie zur Effizienzsteigerung organischer Leuchtdioden

von
Sebastian WEHRMEISTER

Eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität Augsburg

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

2017



Universität Augsburg
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-
Technische Fakultät

1. Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang BRÜTTING
2. Gutachter: Prof. Dr. Henning HÖPPE

Tag der mündlichen Prüfung: 28.06.2017

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen organischer Leuchtdioden	3
2.1	Organische Halbleiter	3
2.1.1	Hybridorbitale in organischen Festkörpern	4
2.1.2	Lokalisierte Molekülzustände	6
2.1.3	Optische Übergänge in molekularen Filmen	7
2.2	Bau- und Funktionsweise organischer Leuchtdioden	11
2.2.1	Exzitonengeneration und Lichtemission in OLEDs	11
2.2.2	Charakterisierung organischer Festkörper	13
2.2.3	Optische Simulationen zum Einfluss einer Mikrokavität	14
2.2.4	Effizienz organischer Leuchtdioden	17
2.3	Probenpräparation	18
2.4	Experimentelle Messmethoden	20
2.4.1	Orientierungsbestimmung mittels winkelabhängiger Spektroskopie	20
2.4.2	Kurzzeitspektroskopie mit einem Streak-Kamera Aufbau	22
3	Effizienzabnahme in elektrisch betriebenen OLEDs	27
3.1	Einführung und Beurteilung relevanter Verlustkanäle	27
3.1.1	Annihilation und Auslöschung in organischen Materialien	28
3.1.2	Bewertungen und Nachweise von TTA und TPQ in der Literatur	30
3.2	Bestimmung der Verlustmechanismen einer phosphoreszenten OLED	32
3.2.1	Materialien, Architektur und Eignung der Proben	33
3.2.2	Analyse der externen Quanteneffizienz	36
3.2.3	Kombinierte Anregung zu Elektro- und Photolumineszenz	38
3.2.4	Bewertung und Erklärung der widersprüchlichen Resultate	40
3.2.5	Einfluss der Mikrokavität einer OLED auf TPQ	42
3.3	Erweiterung der Untersuchung auf variierte Farbstoffkonzentrationen	44
3.3.1	Probenaufbau und intrinsische Parameter	44
3.3.2	EL-PL-Analyse bei Proben mit einer gering-dotierten EML	47
3.3.3	EL-PL-Analyse bei Proben mit einer hoch-dotierten EML	49
3.3.4	Ladungsträgergleichgewicht in Abhängigkeit der Dotierkonzentration	50
3.3.5	Einordnung der Ergebnisse	53
3.4	Evaluation der Messmethode	54
4	Energietransfer über Exzitonendiffusion	57

4.1	Aktueller Forschungsstand zu Energietransport in organischen Halbleitern	58
4.1.1	Lang- und kurzreichweitige Energietransfermechanismen	58
4.1.2	Einschätzung beider Transferprozesse in der Literatur	60
4.1.3	Analyse der Exzitonendiffusion im elektrischen Gleichgewichtszustand	61
4.2	Triplett-Exzitonendiffusion in α -NPD	62
4.2.1	OLED-Architektur und Charakteristika	63
4.2.2	Verzögerte Lumineszenz durch Exzitonendiffusion	65
4.3	Reduzierte Bewegungsfreiheit in Mischschichten	68
4.3.1	Einführung einer gemischten Zwischenschicht	68
4.3.2	Zeitaufgelöste Spektroskopie einer 1:1 Mischung	70
4.3.3	Variation des Mischungsverhältnis	72
4.4	Kinetische Monte-Carlo-Simulationen mittels bumblebee™	74
4.4.1	Vorstellung des verwendeten Simulationsmodells	75
4.4.2	Diffusion mit einer Exzitonensenke	79
4.4.3	Einfluss der initialen Triplettedichte	80
4.4.4	Diffusion in gemischten Zwischenschichten	82
4.4.5	Analytische Beschreibung mittels Diffusionsgleichung	84
4.4.6	Diffusion mit zwei Exzitonensenken	86
4.4.7	Rekonstruktion der experimentellen Gegebenheiten	90
4.5	Bewertung der experimentellen und simulierten Resultate	95
4.5.1	Fehleranfälligkeit und Aussagekraft der Simulationen	95
4.5.2	Zwischenfazit und Ausblick	97
5	Exziplexe in organischen Leuchtdioden	101
5.1	Grundlegende Aspekte für den Einsatz in organischen Bauteilen	102
5.1.1	Definition und Erzeugung von Exziplexen	102
5.1.2	Einsatz von Exziplexen in organischen Halbleitern	104
5.2	Photolumineszenz verschiedener Donor-Akzeptor-Systeme	105
5.2.1	Emissionsspektren organischer Mischsysteme	106
5.2.2	Aufspaltung der Exziplexzustände	108
5.2.3	Verluste durch Triplettexzitonen	111
5.2.4	Orientierung der Übergangsdipolmomente in Exziplexen	113
5.3	Einsatz in elektrischen Bauteilen	116
5.3.1	Architektur der Exziplex-OLEDs	117
5.3.2	Vergleich der Elektro- und Photolumineszenzspektren	117
5.3.3	Elektrische Kennlinien der OLEDs	120
5.4	Folgerung und weiterführende Untersuchungen	122
6	Zusammenfassung und Ausblick	125
	Anhang	128
	Literatur	137

Eigenständigkeit und Beteiligung Dritter	151
Danksagung	153

Kapitel 1

Einleitung

Den Grundstein für die kommerzielle Nutzung organischer Leuchtdioden (engl. organic light-emitting diode, Abk. OLED) legten Tang *et. al* 1987 durch den Einsatz von amorphen Mehrschichtsystemen.[1] Vorangegangene Bemühungen Elektrolumineszenz in organischen Halbleiterkristallen zu nutzen, benötigten zu hohe Spannungen.[2–4] Heutzutage sind OLED-Displays durch ihre Anwendung in Smartphones im alltäglichen Einsatz und weltweit verbreitet.[5] Zusätzlich wird mit dem Verbau von OLEDs in Heckleuchten von Fahrzeugen gerade ein neuer Absatzmarkt erschlossen.[6] Für den Einsatz als Beleuchtungsmittel hingegen stehen organische Leuchtdioden noch immer vor großen Hürden.[7] Es gilt hierbei auf die verschiedenen Stärken von organischen Halbleitern zu setzen und mit Nischenprodukten einen festen Platz neben anorganischen LEDs und Leuchtstofflampen zu etablieren.

So bestehen organische Leuchtdioden aus mehreren Schichten mit einer Gesamtdicke von einigen 100 nm bis wenigen μm . Damit verbunden ist ein relativ geringer Materialverbrauch und ein niedriges Gewicht.[8] Die Ausmaße eines elektrischen Bauelements sind maßgeblich durch das Substrat und die Verkapselung vorgegeben. Weiterhin können mit dem Einsatz von flexiblen Substraten, wie z. B. Polymer- oder Metallfolien, elastische Leuchtmittel in verschiedensten Formen realisiert werden.[9] Zusätzlich sind auch nahezu transparente Bauteile möglich.[10] In Verbindung mit ihrer diffusen Abstrahlcharakteristik zeigen großflächig warm-weiß leuchtende OLEDs damit die idealen Voraussetzungen für den Einsatz als Beleuchtungsmittel.[11] Auch die Stabilität der abgestrahlten Leistung organischer Bauteile ist mit mehr als 10.000 Stunden bereits wettbewerbsfähig.[12, 13] Die technische Umsetzung in Form von großflächigen Bauteilen (aktive Fläche $\sim\text{m}^2$) mit homogener Leuchtdichte ist hier allerdings noch immer eine große Herausforderung.[14] Trotzdem besitzen organische Leuchtdioden noch viel unausgeschöpftes Potential und bleiben für die Forschung weiterhin ein innovatives Themengebiet.

Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf molekularen Prozessen im Zusammenhang mit gebundenen Elektron-Loch-Paaren. Um die schnelllebigen Übergänge in organischen Leuchtdioden zu betrachten, wird die zeitaufgelöste Spektroskopie eingesetzt. Diese Messmethode erlaubt es, die Emission nach elektrischer und optischer Anregung zu quantifizieren. Folglich sind Rückschlüsse auf strahlende und nichtstrahlende Prozesse möglich. Es werden folgend drei unterschiedliche Aspekte organischer Leuchtdioden betrachtet:

- Ein grundlegendes Problem, welchem phosphoreszente OLEDs gegenüberstehen, ist der Effizienzverlust bei elektrischer Anregung.[15] Um dennoch ausreichende Leuchtdichten zu gewährleisten, müssen die Bauelemente bei höheren Stromdichten betrieben werden. Dies wirkt sich wiederum negativ auf die Lebenszeit der OLED aus.[16] Ein umfassendes Verständnis der zugrunde liegenden Ursachen soll helfen, diesen Verlust in künftigen OLEDs zu reduzieren. In dieser Arbeit wird ein neues Analyseverfahren zur Charakterisierung dieses Effekts vorgestellt. Durch Kombination von elektrischer und optischer Anregung gelingt es, mit Hilfe der zeitaufgelösten Spektroskopie, den dominanten Verlustkanal zu bestimmen. Gleichzeitig offenbaren sich hiermit Schwachstellen der bisherigen Untersuchungsmethode, die zu widersprüchlichen Resultaten führt.
- Zur Realisierung möglichst effizienter, warm-weißer OLEDs bedarf es der Kombination verschiedener Farbstoffe im Schichtsystem.[17] Hierbei ist das Management angeregter Exzitonen von entscheidender Bedeutung.[18] Im Rahmen dieser Arbeit wird der Energietransfer zwischen einem grünen und roten Emitter über eine Zwischenschicht untersucht. Zeitaufgelöste Analysen erlauben es hier, den Einfluss der räumlichen Trennung beider Farbstoffe zu quantifizieren. Mit Hilfe von kinetischen Monte-Carlo-Simulationen kann hier der Transferprozess identifiziert und die experimentellen Ergebnisse nachgebildet werden. Dabei gilt es, einen experimentellen Zugang zu dem für den Exzitonentransfer verantwortlichen Materialparameter organischer Halbleiter (Diffusionskonstante) zu eröffnen.
- Gerade im Hinblick auf warm-weiße OLEDs gelten blau leuchtend phosphoreszente Emitter als Schwachstelle. Dabei sind sie zum einen in ihrer Effizienz gegenüber den roten und grünen Farbstoffen deutlich unterlegen. Zusätzlich ist auch die Lebenszeit der blauen Farbstoffe und damit der OLED im Gesamten wesentlich verkürzt.[19] Um diesen Problemen entgegen zu wirken, können beispielsweise spezielle, den Anforderungen anpassbare Ladungstransportmaterialien entwickelt werden.[20] Alternativ werden aber auch Exziplexe zur Steigerung der Effizienz phosphoreszenter blauer Emitter herangezogen.[21] Bei diesen handelt es sich um Ladungstransferzustände (engl. charge transfer, Abk. CT), deren beteiligte Ladungsträger auf zwei unterschiedlichen Molekülen lokalisiert sind. Es wird jedoch auch an Exziplex-OLEDs geforscht, die vollständig auf molekulare Emitter verzichten.[22] Jedoch steht hierzu die Forschung noch am Anfang. Unter diesem Aspekt sollen in dieser Arbeit verschiedene Materialsysteme, die potentiell Exziplexe bilden, mittels zeitaufgelöster und winkelabhängiger Spektroskopie untersucht werden. Dabei sollen die Untersuchungen molekularer/intermolekularer Prozesse und Verlustmechanismen im Vordergrund stehen. Abschließend werden OLEDs vorgestellt und analysiert.

Kapitel 2

Grundlagen organischer Leuchtdioden

Mit diesem Kapitel soll ein grundlegender Einblick in organische Leuchtdioden vermittelt werden. Dies beinhaltet explizit einen Überblick der wichtigsten Eigenschaften organischer Halbleiter und deren optische Übergänge. Weiterhin ist die Funktionsweise sowie die Einordnung einer OLED mittels charakteristischer Größen bedeutend für das Verständnis dieser Arbeit. Zusätzlich wird auf die Probenpräparation mittels Sublimation näher eingegangen, bevor die wichtigsten Messmethoden vorgestellt werden.

Der Inhalt dieses Kapitels stellt den aktuellen Wissensstand dar und orientiert sich stark an wissenschaftlicher Literatur. Im Besonderen soll hier auf die Werke von DEMTRÖDER[23], SCHWOERER UND WOLF[24], KÖHLER UND BÄSSLER[25], BRÜTTING[26] sowie BRÜTTING UND ADACHI[27] verwiesen werden.

2.1 Organische Halbleiter

Den Hauptbestandteil aller hier präsentierten Proben macht die Materialgruppe der organischen Halbleiter (engl. organic semiconductor, Abk. OS) aus. Entsprechend ihres anorganischen Gegenparts lässt sie sich zwischen elektrischen Leitern und Nichtleitern (Isolatoren) einordnen und eignet sich ebenso zum Einsatz in Leuchtdioden (Abk. LED), Solarzellen (engl. Photovoltaic cell, Abk. PVC) und Feldeffekttransistoren (Abk. FET). Die chemische Zusammensetzung besteht dabei maßgeblich aus Kohlenstoff (C) und Wasserstoff (H). Weiterhin finden sich häufig auch Sauerstoff (O), Stickstoff (N), Fluor (F) und Schwefel (S) in diesen Materialien. In seltenen Fällen werden auch einzelne Metallatome wie zum Beispiel Aluminium (Al), Platin (Pt) und Iridium (Ir) in Verbindungen eingesetzt. Allgemein wird zwischen Kristallen und amorphen Filmen unterschieden. Entsprechend der Namensgebung bilden erstere kristalline Strukturen auf Basis der verwendeten Moleküle. Unter amorphen Filmen versteht man eine unregelmäßige Anordnung, wobei die Schichten hier lediglich über Nahordnung nicht aber über Fernordnung verfügen. In der OLED-Forschung liegt der Fokus heute maßgeblich auf Polymeren[28–30] und kleinen Molekülen.[31–33] Polymere beschreiben lange Ketten aus sich wiederholenden Bausteinen (Wiederholungseinheiten). Die kleinen Moleküle hingegen besitzen nur geringe Größen (typischerweise wenige nm) und

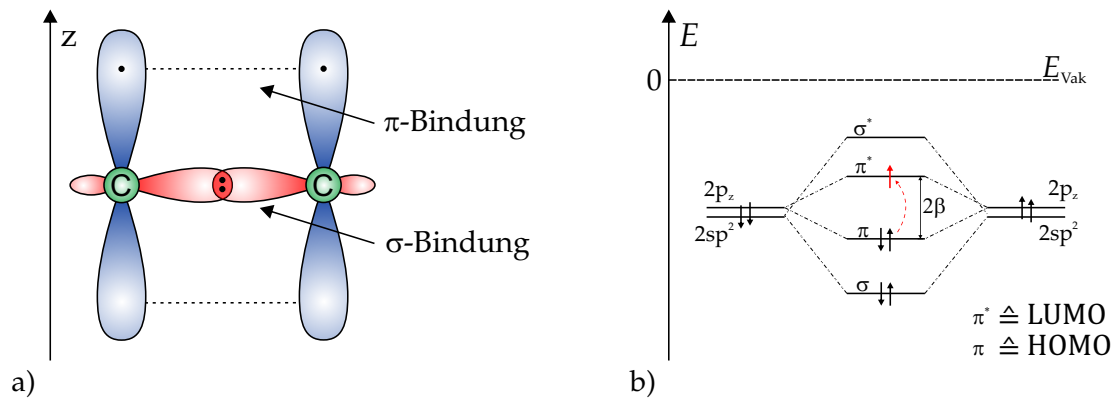


ABBILDUNG 2.1: a) Skizzenhafte Darstellung einer C-C-Doppelbindung. Die beteiligten Atome tragen hier jeweils ein Bindungselektron (schwarze Punkte) zur σ - und π -Bindung bei. b) Füllung der Hybridorbitale mit den beteiligten Bindungselektronen zweier Kohlenstoffatome. Die energetische Aufspaltung in bindende und antibindende Orbitale, anhand von Gleichung 2.1, ist exemplarisch für π und π^* eingetragen. Die kleinst mögliche Anregung wird in rot angedeutet.[25]

damit vergleichsweise kleine Gewichte (Molare Masse < 1000 g/mol). [34] In dieser Arbeit wird ausschließlich auf amorphe Filme, bestehend aus kleinen Molekülen, eingegangen.

2.1.1 Hybridorbitale in organischen Festkörpern

Da organische Halbleiter maßgeblich auf Kohlenstoff basieren, sind dessen Eigenschaften von zentraler Bedeutung. Besonderen Stellenwert für die Verwendung in organischen Bauteilen haben dabei die sogenannten π -Elektronen. Dieser soll im Folgenden anhand einer Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen herausgestellt werden.

Die Elektronenkonfiguration eines freien C-Atoms lautet $1s^2 2s^2 2p^2$. Dabei können lediglich Elektronen der Valenzschale ($2s^2 2p^2$) chemische Bindungen eingehen, Kohlenstoff ist vierwertig. Bei einer Doppelbindung hybridisieren die p_x - und p_y -Orbitale mit dem s-Orbital und es entstehen drei sp^2 -Orbitale, sogenannte Molekül- oder Hybridorbitale. Diese sind energetisch entartet und liegen in einer Ebene. Der Winkel zwischen zwei Hybridorbitalen beträgt dabei 120° . Abbildung 2.1a) zeigt die charakteristische Form der Hybridorbitale (rot). Bindungen dieser Molekülorbitale werden als σ -Bindungen bezeichnet. Diese zeichnen sich durch einen großen Überlapp aus und sind maßgeblich für die Stabilität der Moleküle verantwortlich. Das p_z -Orbital (blau) hingegen bleibt unverändert und steht senkrecht zur Ebene der Hybridorbitale. Auch hier ist eine Bindung, die sogenannte π -Bindung, mit benachbarten Atomen möglich. Allerdings besteht hier ein wesentlich geringer Überlapp der Orbitale. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen ist, verglichen mit den σ -Bindungen, damit weniger strikt, weshalb auch von einer delokalisierten Elektronendichte gesprochen werden kann. Da die hantelförmigen p-Orbitale generell einen Knoten im Zentrum des Atomkerns aufweisen, befinden sich die Elektronenwolken ober- und unterhalb der Hybridorbitalebene. Bei größeren Molekülen bilden die starken σ -Bindungen das Rückgrat, wodurch sich die delokalisierten π -Elektronensysteme parallel zu diesem ausrichten.

Die energetische Berechnung der Molekülorbitale wird mittels linearer Kombination der Atomorbitale (engl. linear combination of atomic orbitals, Abk. LCAO) genähert. Diese werden in der Quantenmechanik durch Elektronenwellenfunktionen dargestellt. Durch Überlagerung zweier dieser Wellenfunktionen kommt es zu Interferenz. Konstruktive Interferenz kann hierbei als ein Zugewinn an Ladungsdichte zwischen den Atomen aufgefasst werden. Da eine Bindung im einfachsten Fall als ein Elektronenpaar zwischen Atomen angesehen werden kann, spricht man hier von einem bindenden (Molekül-)Orbital. Beim gegensätzlichen Fall, der destruktiven Interferenz, wird die Ladungsdichte zwischen den Atomkernen abgesenkt und das Orbital als antibindend bezeichnet. Als Notation hierfür wird * gewählt, z. B. σ^* oder π^* . Die Energie dieser Molekülorbitalwellenfunktionen kann mit Hilfe der Schrödingergleichung berechnet werden. In einer vereinfachten Darstellung wird die Energie des bindenden/antibindenden Molekülorbitals durch $E_+ = (\alpha + \beta)/(1 + S)$ und $E_- = (\alpha - \beta)/(1 - S)$, respektive, beschrieben. α ist hier ein Maß für die Coulombwechselwirkung eines Elektrons mit dem durch die Verbindung hinzugekommenen Atomkern. Das Überlappintegral S beschreibt die Effektivität der orbitalen Überlappung, d. h. dem Produkt der beiden Wellenfunktionen. Da dies sowohl auf der räumlichen Trennung der Atomkerne sowie der Ausbreitung der Wellenfunktionen beruht, gilt in den meisten Fällen $S \ll 1$. Das Resonanz- oder Austauschintegral β hingegen beschreibt die Stärke des Überlapps der Atomorbitale unter Berücksichtigung elektrischer Wechselwirkungen. Falls die Ausgangsenergien der beteiligten Atome identisch sind, lässt sich damit die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen mit

$$\Delta E = E_- - E_+ \approx 2\beta \quad (2.1)$$

zusammenfassen. Aus dieser Lösung lassen sich gleich zwei wichtige Eigenschaften folgern: Erstens, die energetische Aufspaltung des bindenden und antibindenden Zustands erfolgt symmetrisch um die Ausgangsenergie. Zweitens, die Stärke der Aufspaltung hängt direkt vom Austauschintegral ab. Aus letzterer Aussage folgt direkt, dass die Energiedifferenz zwischen σ und σ^* wesentlich größer ist als zwischen π und π^* . Abbildung 2.1b) zeigt die beteiligten Atom- und Molekülorbitale einer C-C-Doppelbindung. Die Molekülorbitale sind hierbei unter Beachtung des Pauli-Prinzips mit den beteiligten Bindungselektronen befüllt worden.

Anhand dieser Darstellung ist auch die kleinstmögliche Anregung leicht zu erkennen. Dabei wird ein Elektron aus dem höchstbesetzten Molekülorbital (engl. highest occupied molecular orbital, Abk. HOMO) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (engl. lowest unoccupied molecular orbital, Abk. LUMO) angehoben. Durch die relativ schwache Kopplung der p_z -Orbitale wird für solch eine π - π^* -Anregung meist nur wenige eV benötigt. Dies entspricht der Wellenlänge von sichtbarem Licht. Je größer dabei die delokalisierten π -Elektronensysteme werden, desto schwächer wird das Austauschintegral β . Aber auch die Verwendung von Fremdatomen, welche dem konjugierten π -System Ladungsträger hinzufügen/entziehen, beeinflusst die Energiedifferenz ΔE . Dies ermöglicht die Modulation des

emittierten Lichts auf molekularer Basis und begründet den Einsatz von organischen Halbleitern als Solarzellen- und OLED-Materialien.

2.1.2 Lokalisierte Molekülzustände

Während anorganische Halbleiter auf kovalenten Bindungen aufbauen, ist dies bei molekularen Festkörpern nicht möglich, da es sich hier um elektrisch neutrale Moleküle handelt. Dies bedeutet, die intermolekularen Kräfte beruhen auf schwachen elektrischen Dipol-Kräften zwischen vollbesetzten Molekülorbitalen, den VAN DER WAALS-Bindungen. Hieraus folgt eine geringere Härte/Steifigkeit und ein niedrigerer Schmelzpunkt als in kovalenten Bindungen. Außerdem beeinflusst diese intermolekulare Kraft den Ladungstransport sowie optische Moleküleigenschaften, da kaum ein Austausch mit Nachbarmolekülen besteht. So sind die Absorptions- und Emissionsspektren organischer Festkörper näherungsweise identisch zur Gasphase. Aus diesem Grund spricht man auch häufig von einem „orientierten Gas“. Somit lässt sich prinzipiell die Farbe unter der eine OLED leuchtet bereits auf molekularer Ebene bestimmen. Auf Besonderheiten, wie z. B. Linienverbreiterung und Oszillatorstärke, soll hier nicht eingegangen werden.

Die schwache intermolekulare Delokalisierung der Elektronen, basierend auf der VAN DER WAALS-Bindung, resultiert in definierten Spinzuständen auf den Molekülen. Die oben genannte elektrische Wellenfunktion muss daher um den Beitrag der Elektronenspins erweitert werden. Aufgrund der vollständig gefüllten Hybridorbitale tragen lediglich die beiden Elektronen in HOMO und LUMO zu diesem Term bei. Mit den beiden Spinorientierungen UP und DOWN (\uparrow und \downarrow , respektive) ergeben sich vier Kombinationsmöglichkeiten. Diese lassen sich mit Hilfe der Spinmultiplizität $2S + 1$ einordnen. Verschwindet sowohl der Elektronenspin als auch die Magnetquantenzahl in z-Richtung M_s , so wird dies als Singulett-Zustand bezeichnet. Der Elektronenspin $S = 1$ resultiert in einer Spinmultiplizität mit dem Wert 3, d. h. es existieren drei Triplett-Zustände. Die zugehörigen Magnetquantenzahlen in z-Richtung sind $M_s = -1, 0, +1$. Die Notation hierzu lautet S_n und T_n für Singuletts und Triplets im n-ten angeregten Zustand.

$$S_n = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

$$T_n = \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases}$$

Energetisch betrachtet liegen Triplett-Zustände stets unterhalb der Singuletts. Dies folgt aus der Symmetrie der Ortswellenfunktionen. Bei Singulets ist diese symmetrisch, was einem geringeren mittleren Abstand zwischen den Elektronen entspricht. Triplett-Zustände werden hingegen durch antisymmetrische Ortswellenfunktionen beschrieben. Somit ist die Coulombabstoßung bei Singulets größer als bei Triplets. Weiterhin gilt anzumerken, dass

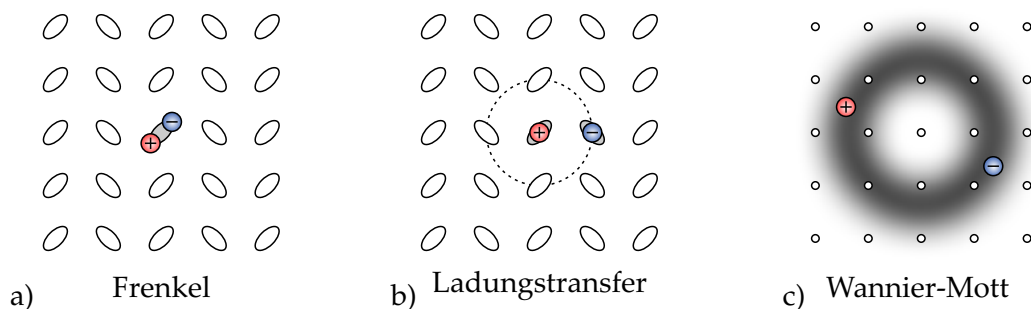


ABBILDUNG 2.2: Schematische Darstellung der drei unterschiedlichen Typen von Exzitonen in Reihenfolge ihrer Ausdehnung, beginnend mit dem Kleinsten. In organischen Halbleitern kommen ausschließlich a) Frenkel-Exzitonen und b) CT-Exzitonen vor. Wannier-Mott-Exzitonen, auch Wannier-Exzitonen genannt, findet man lediglich in anorganischen Festkörpern. Die Anordnung in diesen Darstellungen deutet auf kristalline Strukturen hin und wurde aus [24] übernommen. Es gilt jedoch anzumerken, dass diese Exzitonen auch in amorphen Festkörpern zu finden sind.

auch die drei Triplettzustände nicht energetisch entartet sind. Jedoch ist die energetische Aufspaltung hier vergleichsweise gering, sodass dies in den meisten Fällen nicht relevant ist.

Da es sich hierbei um gebundene Elektron-Loch-Paare handelt, werden diese auch als Exzitonen bezeichnet. Im Gegensatz zu den in anorganischen Halbleitern üblichen Wannier-Mott- oder Wannier-Exzitonen ist die räumliche Trennung der Ladungsträger hier auf wenige Moleküle beschränkt. Befindet sich das Elektron-Loch-Paar auf einem einzigen Molekül, so spricht man von einem Frenkel-Exziton. Dies ist der dominante Fall in üblichen OLED-Materialien und eine direkte Folge der schwachen intermolekularen Delokalisierung der Elektronen. In organischen Halbleitern ist jedoch auch eine Mischform möglich, diese wird als Ladungstransferzustand bezeichnet. Elektron und Loch sind hierbei durch ein bis zwei Moleküle getrennt. Generell sind beide Formen von Exzitonen in organischen Filmen gleichzeitig möglich. Typischerweise dominieren jedoch Frenkel-Exzitonen, da ihre Anregungsenergie niedriger ist und die Absorption von CT-Exzitonen sehr schwach ist. Bei amorphen Filmen aus mehreren Molekülen kann jedoch auch der umgekehrte Fall eintreten. Abbildung 2.2 gibt nochmals einen graphischen Überblick über die genannten Typen.

2.1.3 Optische Übergänge in molekularen Filmen

Bei der bisherigen Betrachtung der Molekülezustände wurde stets von starren Atomkernen innerhalb der Moleküle ausgegangen. In der Realität hingegen ist ein Molekül mit starren Atomkernen nur im absoluten Nullpunkt zu erreichen. Für $T > 0$ oszillieren die Atomkerne um einen Gleichgewichtsabstand, man spricht von Molekülschwingungen. Zur Erklärung der Spektren sind diese Molekülschwingungen jedoch unverzichtbar, sodass die Gesamtwellenfunktion ψ_{ges} erneut erweitert werden muss.

$$\psi_{\text{ges}} = \psi_{\text{el}} \psi_{\text{s}} \psi_{\text{vib}} \psi_{\text{rot}} \quad (2.2)$$

Die ersten beiden Terme ψ_{el} und ψ_{s} repräsentieren hierbei den elektronischen Anteil sowie die Spinwellenfunktion respektive. Mit ψ_{vib} wird die vibronische Wellenfunktion repräsentiert. Diese beschreibt unter anderem Stauchungen/Streckungen von C-C Einzel- und Doppelbindungen, sowie Torsionen von Phenylgruppen innerhalb des Moleküls. Die energetische Aufspaltung durch Rotationen hingegen ist im Allgemeinen sehr gering und lässt sich in den breiten Molekülspektren nicht auflösen. Somit kann ψ_{rot} hier vernachlässigt werden.

Die Wahrscheinlichkeit, und damit auch die Rate Γ_{ik} , eines energetischen Übergangs lässt sich mit Hilfe von FERMI's goldener Regel berechnen. Ein Übergang von einem Zustand i in einen Zustand k lässt sich damit durch

$$\Gamma_{ik} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_i | \mathbf{H} | \psi_k \rangle|^2 \rho \quad (2.3)$$

beschreiben. ρ bezeichnet hier die Zustandsdichte der angeregten Endzustände. Dieser Faktor findet später als sogenannter PURCELL-Faktor Berücksichtigung. Als Hamiltonoperator \mathbf{H} kann hierbei das elektronische Dipolmoment verwendet werden. Die Spins der Elektronen bleiben hiervon unberührt, da lediglich ein magnetisches Feld in einer Änderung von ψ_{s} resultieren würde. Auch der vibronische Anteil der Gesamtwellenfunktion ist unabhängig vom Dipoloperator. Dies begründet sich auf dem starken Massenunterschied zwischen Elektronen und Atomkernen, wodurch letztere zu langsam sind, um auf elektromagnetische Änderungen zu reagieren (BORN-OPPENHEIMER-Näherung). Damit vereinfacht sich Gleichung 2.3 zu

$$\Gamma_{ik} \approx |\langle \psi_{\text{el},i} | \mathbf{H} | \psi_{\text{el},k} \rangle|^2 |\langle \psi_{\text{s},i} | \psi_{\text{s},k} \rangle|^2 |\langle \psi_{\text{vib},i} | \psi_{\text{vib},k} \rangle|^2. \quad (2.4)$$

Ein optischer Übergang zweier Zustände ist daher nur möglich falls keiner dieser drei Terme verschwindet. Für den ersten Term bedeutet dies konkret, dass die Parität der elektronischen Wellenfunktionen ψ_{el} entscheidend ist. Die Symmetrie des Übergangsdipolmoments ist dabei ungerade. Somit ist nur ein Übergang erlaubt, bei dem die Parität von gerade zu ungerade (oder umgekehrt) wechselt. Andernfalls spricht man von einem dipolverbotenen Übergang, da der erste Ausdruck Null wird. Im Allgemeinen ist die Parität des Grundzustandes S_0 symmetrisch. Absorption und Emission in den ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 ist folglich nur möglich, wenn dieser eine ungerade Parität aufweist. Dies ist jedoch für alle hier verwendeten organischen Moleküle gegeben. Das Betragsquadrat und somit die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs wird umso stärker, je größer der räumliche Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen ist. Somit ist der π - π^* -Übergang, welcher auf einen spezifischen Bereich des Moleküls beschränkt ist, am stärksten. Ein CT-Übergang hingegen ist deutlich schwächer. Das Produkt der beiden Spinwellenfunktionen (der zweite Term in Gleichung 2.4) hingegen verschwindet, falls sich der Gesamtspin der beiden beteiligten Elektronen ändert. Dies bedeutet, dass nur ein Übergang innerhalb derselben Spinmultiplizität erlaubt ist. Ein Singulett-Triplett-Übergang ist somit spinverboten. Lichtemission kann dadurch nur bei einem Singulett-Singulett-Übergang auftreten, was als Fluoreszenz bezeichnet wird. Dennoch weisen einige der hier verwendeten Materialien Lichtemission auf, welche ihren Ursprung in Triplett-Niveaus besitzt, und als Phosphoreszenz bezeichnet wird. Dies wird durch eine starke Spin-Bahn-Kopplung, hervorgerufen durch den Einbau

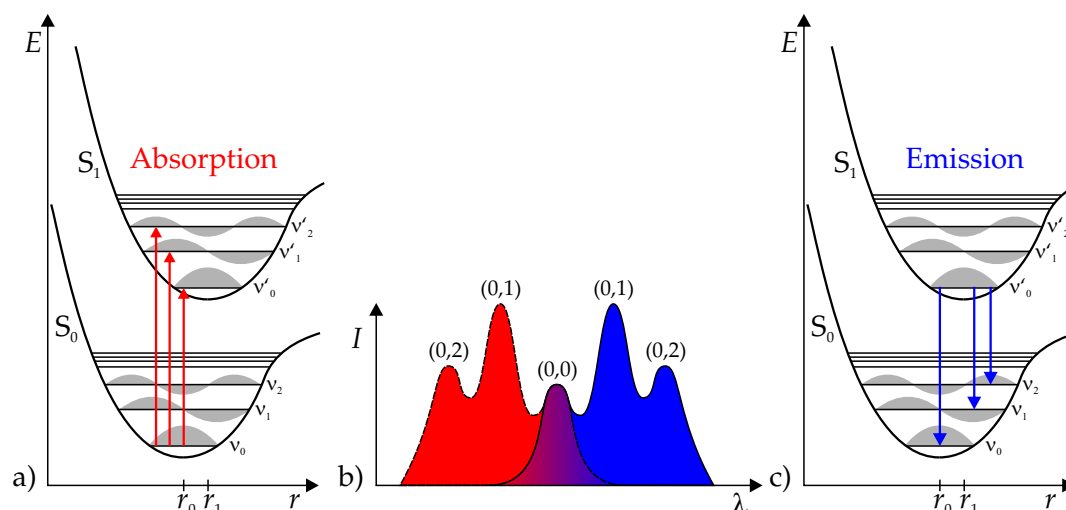


ABBILDUNG 2.3: Schematische Erklärung der a) Anregung und c) Relaxation anhand von Potentialkurven und vibronischen Energiezuständen. Die beiden resultierenden Spektren, mit Gewichtung durch den FRANCK-CONDON-Faktor, sind in b) dargestellt.[25]

von Schwermetallatomen, ermöglicht. Solch modifizierte organische Moleküle besitzen nur noch Mischzustände, welche sich sowohl aus Singulett als auch aus Triplett zusammensetzen. Die Vermischung ist dabei umso ausgeprägter, je schwerer das Schwermetallatom ist. So werden typischerweise Aluminium- (Al), Platin- (Pt) oder Iridiumatome (Ir) zu diesem Zweck eingebaut. In diesen Molekülen befindet sich das HOMO auf dem Schwermetallatom und das LUMO auf einem organischen Liganden, wodurch man von einem Metall zu Ligand Ladungstransfer spricht (engl. metal-to-ligand charge transfer, Abk. MLCT). Allgemein wird der Übergang von einem Singulett in einen Triplett-Zustand als Interkombination (engl. intersystem crossing, Abk. ISC) bezeichnet. In umgekehrter Richtung spricht man von inverser Interkombination (engl. reverse intersystem crossing, Abk. RISC). Der letzte Term in Gleichung 2.4 wird als FRANCK-CONDON-Faktor bezeichnet. Er beschreibt den Übergang zwischen vibronischen Energieniveaus. Somit ist er maßgeblich verantwortlich für die Form der Spektren, sollte ein Übergang nach den Regeln der ersten beiden Terme zustande kommen. Um dies zu verdeutlichen, bedarf es der Veranschaulichung in Abbildung 2.3.

Quantenmechanische Berechnungen für verschiedene Atompositionierungen ergeben das hier skizzierte Potential. Der Gleichgewichtsabstand um den die chemischen Bindungen oszillieren wird dabei mit r_0 gekennzeichnet. Analog zum LENNARD-JONES-Potential können kleine vibronische Energien durch einen harmonischen Oszillator genähert werden. Dies bedeutet, dass mit größer werdender Auslenkung/chemischer Bindungslänge eine Rückstellkraft linear anwächst, die dieser entgegenwirkt. Vibronische Zustände, mit der Notation ν_n für das n -te Niveau, können somit als horizontale Linien in das Potential eingetragen werden. Die Wellenfunktionen ψ_{vib} sind dabei als graue Flächen dargestellt. In dem angeregten Zustand befindet sich ein Elektron in einem antibindenden Orbital, welches eine veränderte räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit gegenüber S_0 aufweist. Die elektronische Abschirmung der Kerne wird daher verändert und der Gleichgewichtsabstand, hier r_1 ,

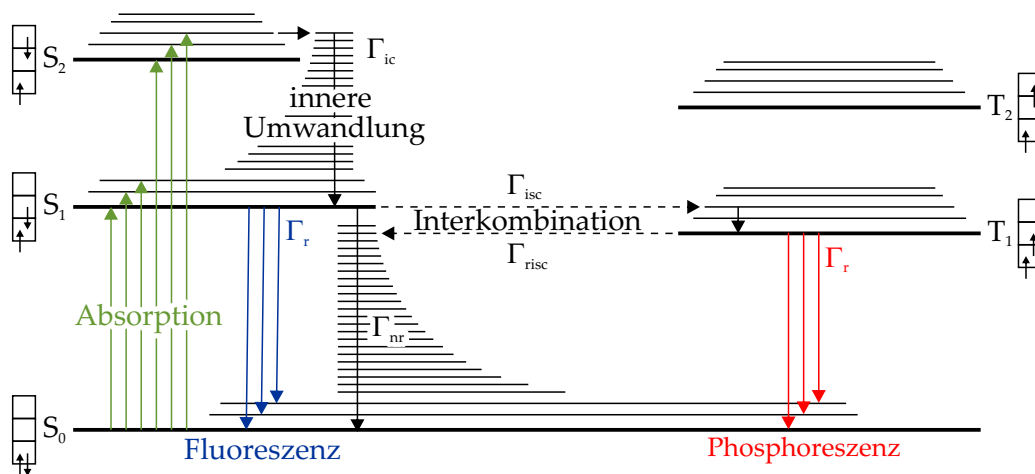


ABBILDUNG 2.4: Graphische Darstellung der unterschiedlichen Übergänge in organischen Halbleitern. Bei Lichtabsorption findet, unter Beachtung der Spinauswahlregel, nur eine Anregung der Singulett-niveaus statt. Innerhalb kürzester Zeit werden alle angeregten Zustände, der KASHA-Regel folgend, in den vibronischen Grundzustand des S_1 -Niveaus umgewandelt. Bei starker Spin-Bahn-Kopplung kann dieser auch in T_1 umgewandelt werden. Abschließend konkurriert die Fluoreszenz/Phosphoreszenz mit sogenannten nicht-strahlenden Zerfallsprozessen, z. B. IC, um die Relaxation in den Grundzustand.[27]

größer. Die Atomkerne sind hierbei aber deutlich schwerer und können somit nicht mit der schnellen elektromagnetischen Anregung mithalten (BORN-OPPENHEIMER-Näherung), wodurch ein Übergang in Abbildung 2.3 durch einen vertikalen Pfeil gekennzeichnet wird. Der FRANCK-CONDON-Faktor, definiert als der Überlapp der beiden beteiligten Wellenfunktionen, bestimmt dabei die Wahrscheinlichkeit/Stärke eines solchen Übergangs. Dies äußert sich in den Spektren, wo die vibronischen Übergänge als klare Intensitätsspitzen ersichtlich sind. Weiterhin ist anzumerken, dass der Ursprung von Absorption und Emission stets der vibronische Grundzustand ist. Wobei laut der KASHA-Regel nur Emission aus dem ersten angeregten Zustand (S_1 oder T_1) auftritt. Die Energie von angeregten vibronischen Zuständen wird dabei innerhalb von wenigen Picosekunden nach ihrer Anregung durch Phononen wieder frei. Die Umwandlungsgeschwindigkeit hängt dabei auch maßgeblich von der Potentialdifferenz der beteiligten vibronischen Niveaus ab. Kleinere Energiedifferenzen, wie sie zwischen vibronischen Niveaus des gleichen Singulett-/Triplett-Zustandes aber auch zwischen elektrischen Zuständen höherer Ordnung ($S_x/T_x, \forall x > 1$) vorkommen, beschleunigen diesen Prozess. In diesem Zusammenhang wird auch von innerer Umwandlung (engl. internal conversion, Abk. IC) gesprochen. Beim Übergang des ersten angeregten Singulett- oder Triplett-Zustand nach S_0 hingegen ist die Energiedifferenz groß genug um IC deutlich zu verlangsamen. Somit kann nur Emission aus diesen beiden Zuständen zustande kommen. Ein Überblick dieser unterschiedlichen Übergänge ist in Abbildung 2.4 nochmals visuell dargestellt.

2.2 Bau- und Funktionsweise organischer Leuchtdioden

Um die bereits vorgestellten Eigenschaften der organischen Halbleiter sinnvoll zu nutzen, bedarf es einer ausgeklügelten geometrischen Bauweise. Daher soll im Folgenden die prinzipielle Funktionsweise einer simplen organischen Leuchtdiode besprochen werden. Anhand dieser werden die speziellen Anforderungen und Problematiken ersichtlich, die in der Weiterentwicklung zu modernen Mehrschicht-OLEDs resultieren. Von entscheidender Bedeutung diesen Fortschritt zu dokumentieren, sind dabei mathematische Formulierungen, die es ermöglichen, die Effizienz eines Bauteils zu charakterisieren.

2.2.1 Exzitonengeneration und Lichtemission in OLEDs

Die Grundlage organischer Leuchtdioden wurde durch Nachweise von Elektrolumineszenz an organischen Kristallen bereits in den 1960er Jahren gelegt.[2, 35] Aufgrund der Notwendigkeit von hohen Spannungen im kV-Bereich und der brüchigen Natur von Kristallen waren diese für den alltäglichen Einsatz jedoch uninteressant. Der Durchbruch kam 1987 mit der Entwicklung von Dünnschicht-OLEDs aus amorphen Filmen.[1] Hierbei wurde erstmals eine Schicht aus kleinen Molekülen, eingebettet zwischen zwei Elektroden, zur Lichtgewinnung vorgestellt. Aufgrund des simplen Aufbaus eignet sich dieses Bauteil hervorragend zur Erklärung der Funktionsweise einer organischen Leuchtdiode.

Abbildung 2.5a) zeigt das Termschema einer sogenannten Einschicht-OLED mit einer angelegten Spannung in Durchlassrichtung. Die organische Schicht wird dabei durch das HOMO und LUMO der beinhaltenden Moleküle gekennzeichnet. Die energetischen Werte weisen in einer amorphen Schicht jedoch eine wachstumsbedingte Streuung auf. Dieser Effekt soll zur besseren Übersichtlichkeit allerdings vernachlässigt werden. Die Elektroden werden durch ihre Austrittsarbeit aus Anode Φ_A und Kathode Φ_K definiert. Bei Kontakt passen sich FERMI-Niveau und Vakuumlevel der drei Materialien an, wodurch eine Diffusionsspannung (engl. built-in voltage) $\Phi_{bi} = \frac{1}{e}(\Phi_A - \Phi_K)$ resultiert. Erst wenn die angelegte Spannung diesen Wert übersteigt, können Ladungsträger im Halbleiter fließen. Die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Organik wird dabei als Aktivierungsbarriere ($\Phi_h = \text{HOMO} - \Phi_A$ und $\Phi_e = \Phi_K - \text{LUMO}$) bezeichnet. (1) Nach Überwinden dieser Differenz durch Anlegen einer Kontaktspannung in Durchlassrichtung werden Ladungsträger injiziert und es fließt Strom. (2) Aufgrund der Abwesenheit effektiver Leitungsbänder in amorphen molekularen Festkörpern springen Ladungsträger von Molekül zu Molekül, man spricht dabei von Hüpfleitung. (3) Befinden sich beide Ladungsträgersorten auf dem gleichen/benachbarten Molekül, so kann ein gebundenes Elektronen-Loch-Paar entstehen. Das Elektron befindet sich dabei im LUMO des Moleküls, womit es sich um einen angeregten Zustand handelt. Entsprechend der statistischen Verteilung der Spinzustände besteht eine 1:3 Chance, dass es sich hierbei um ein Singulett S_1 handelt. (4) Anschließend kann das Exziton über strahlende oder nichtstrahlende Prozesse rekombinieren, wodurch sich das Molekül wieder in seinem Grundzustand S_0 befindet.

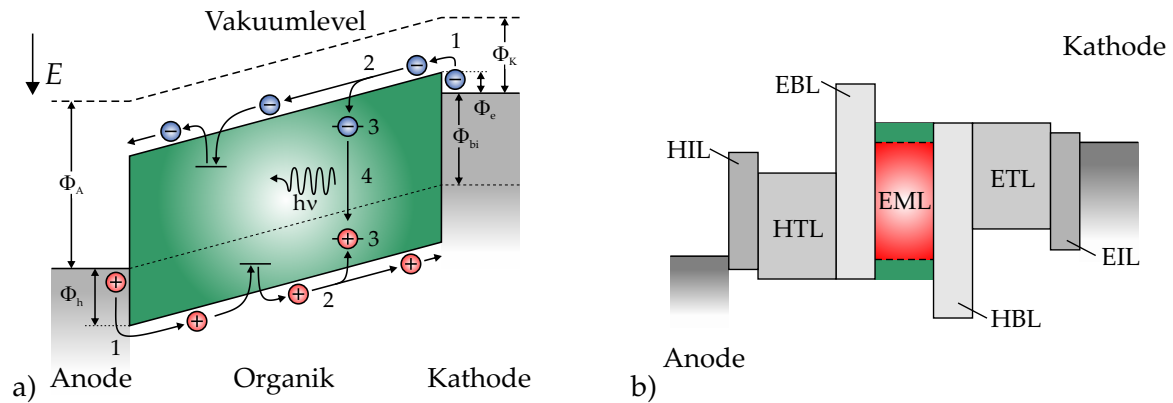


ABBILDUNG 2.5: a) Termschema einer einschichtigen organischen Leuchtdiode. Die dargestellten Schritte umfassen hierbei 1 Ladungsträgerinjektion 2 Transport 3 Exzitonengeneration 4 Rekombination der Ladungsträger. Weiterhin sind zwei Probleme dieser simplen Bauweise aufgezeigt: I Zu starke räumliche Trennung der Ladungsträger, wodurch kein Exziton gebildet werden kann. II Durchlaufen der organischen Schicht durch die Ladungsträger. b) Skizzenhafte Darstellung der Energielevel einer modernen Mehrschicht-OLED.[24]

Zur Verbesserung der Lichtausbeute ist es von essentieller Bedeutung, die Problematiken dieser Bauweise zu betrachten. So ist es zum Beispiel in einer Einschicht-OLED unmöglich, ein Gleichgewicht der Ladungsträger innerhalb der Organik sicher zu stellen. Zum Einen kann nicht immer gewährleistet werden, dass beide Potentialdifferenzen Φ_A und Φ_K identisch sind, was sich in unterschiedlichem Injektionsverhalten äußert. Des Weiteren bevorzugen die allermeisten organischen Moleküle den Transport einer Ladungsträgersorte. All dies kann dazu führen, dass ein nicht zu vernachlässigender Anteil an Ladungsträgern nicht an der Formung eines Elektron-Loch-Paares teilhaben kann, da der entsprechende Partner fehlt. Außerdem schiebt die Exzitonengenerationszone in solchen Fällen stark zu einem der beiden metallischen Kontakte. Dies wiederum fördert die Nahfeldkopplung an Oberflächenplasmonen und befeuert somit einen exzitonischen Verlustkanal. Allgemein ist die Emissionszone in solch einem Bauteil über die gesamte Organik verteilt. Dies mindert zum Einen die Wahrscheinlichkeit auf ein Aufeinandertreffen zweier gegensätzlicher Ladungsträger. Weiterhin ist selbst im Falle eines strahlenden Zerfalls der Abstand zu den Elektroden von entscheidender Bedeutung, da Interferenzerscheinungen die Lichtauskoppung aus dem Bauteil stark beeinflussen können. Schlussendlich ist es nicht auszuschließen, dass einzelne Ladungsträger die Organik durchlaufen und somit für die Lichterzeugung verloren gehen.

Viele dieser Problematiken lassen sich unabhängig mittels spezialisierten Einzelschichten lösen. Somit besitzen OLEDs, die dem aktuellen Stand der Technik entsprechen, eine Vielzahl an Schichten, welche ein oder mehrere Aufgaben gleichzeitig erfüllen. Das Termschema in Abbildung 2.5b) soll dabei skizzenhaft die verschiedenen Rollen hervorheben. Um möglichst geringe Kontaktspannungen zu realisieren, werden die Materialien der Injektionsschichten (engl. hole injection layer, Abk. HIL bzw. engl. electron injection layer, Abk.

EIL) so gewählt, dass die Potentialdifferenz kleiner wird bzw. verschwindet. Bei den sogenannten Transportschichten (engl. hole transport layer, Abk. HTL bzw. engl. electron transport layer, Abk. ETL) wird hingegen auf eine besonders hohe Leitfähigkeit des entsprechenden Ladungsträgers geachtet. Die Energieniveaus der Blockerschichten (engl. hole blocking layer, Abk. HBL bzw. engl. electron blocking layer, Abk. EBL) sind so angepasst, dass ein Ladungsträger ungehindert passieren kann, während der andere an einer hohen Potentialbarriere geblockt wird. Kombiniert verbessern all diese Schichten das Gleichgewicht der Ladungsträger und bündeln diese in einer eng definierten Generationszone/Emissionsschicht (engl. generation layer, Abk. GL bzw. engl. emission layer, Abk. EML). Dadurch erhöht sich zum einen die Wahrscheinlichkeit einer Exzitonengeneration, da beide Ladungsträger in ausreichender Anzahl vorhanden sind. Dieser Effekt wird meist durch eine Matrix/Emitter-Kombination verstärkt. Dabei werden geringe Konzentrationen (meist 5 – 10 wt.%) von hocheffizienten organischen Farbstoffen, deren Energieniveaus von den Energieniveaus der Matrixmoleküle umschlossen werden, in die EML dotiert. Die Matrix, manchmal selbst aus zwei Materialien bestehend[36], macht dabei den Großteil der EML aus. Ihre Aufgabe besteht in der Bildung von Exzitonen, sowie ihrem Transfer auf die Emittermoleküle. Weiterhin verhindert die gewählte Mehrschichtstruktur ein Durchlaufen der Ladungsträger zu den metallischen Kontakten und legt die Lage der Emission innerhalb der OLED fest. Besonders letzteres kann dabei zur Optimierung der Lichtauskopplung eines Bauteils genutzt werden.

2.2.2 Charakterisierung organischer Festkörper

Um diese Verbesserungen zu quantifizieren, bedarf es charakteristischer Größen, welche die Effizienz eines Bauteils beschreiben. Dabei sind die strahlenden und nichtstrahlenden Zerfallsraten (siehe Abschnitt 2.1) von besonderem Interesse. Die Übergangsrate Γ ist dabei als Anzahl der Übergänge pro Sekunde definiert. Das inverse der Summe aus strahlenden und nichtstrahlenden Raten beschreibt somit die durchschnittliche Lebenszeit τ eines angeregten Zustands.

$$\tau = \frac{1}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}} \quad (2.5)$$

Obwohl in den meisten organischen Molekülen mehrere strahlende Prozesse möglich sind, dominiert in aller Regel nur ein Übergang. Die strahlende Rate Γ_r kann somit als Zerfallsrate eines einzelnen energetischen Transfers, z. B. Fluoreszenz oder Phosphoreszenz, genähert werden. Nichtstrahlende Rekombination von Exzitonen besitzt hingegen eine Vielzahl möglicher Übergänge. Die nichtstrahlende Zerfallsrate muss daher eigentlich als $\Gamma_{nr} = \sum_i \Gamma_{nr,i}$ dargestellt werden. Mögliche nichtstrahlende Übergänge umfassen hierbei die Annihilation zweier gleichartiger Exzitonen, Singulett-Singulett- sowie Triplett-Triplett-Annihilation (Abk. SSA und TTA, respektive). Aber auch die elektrisch geladene Umgebung eines Moleküls, sogenannte Polaronen, können zu exzitonischen Verlustkanälen werden. Hier wird von Singulett-Polaron- (engl. singlet-polaron-quenching, Abk. SPQ) und Triplett-Polaron-

Auslöschung (engl. triplet-polaron-quenching, Abk. TPQ) gesprochen. Auch die bereits erwähnte Interkombination und innere Umwandlung gilt es zu berücksichtigen. Zur besseren Anschaulichkeit werden jedoch alle nichtstrahlenden Prozesse wie in Gleichung 2.5 zusammengefasst. Man weicht von dieser Darstellung im Allgemeinen nur ab, wenn einer oder mehrere dieser Übergänge im experimentellen Fokus stehen (siehe Abschnitt 3.1.1). Die Lebenszeit gibt somit einen Eindruck über die verschiedenen Übergangsprozesse exzitoner Zustände. Durch zeitaufgelöste Analysen ist sie direkt zugänglich und ermöglicht den experimentellen Zugang zur Bestimmung einzelner Transferraten.

Auch die sogenannte interne Quanteneffizienz η_{int} lässt sich mit Hilfe der Übergangsraten berechnen. Sie beschreibt das Verhältnis aus angeregten Exzitonen und den daraus resultierenden Lichtquanten. Mit der Definition von Γ ergibt sich der allgemeine mathematische Ausdruck

$$\eta_{\text{int}} = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{\text{nr}}} \quad (2.6)$$

Dies lässt sich mit Gleichung 2.5 zu $\eta_{\text{int}} = \Gamma_r \tau$ vereinfachen. Für die Charakterisierung fluoreszenter Moleküle lässt sich diese Formulierung direkt anwenden. Γ_r und Γ_{nr} werden dabei allerdings durch Γ_{fl} und Γ_{nr,S_1} substituiert, um die Zugehörigkeit dieser Beschreibung zu verdeutlichen. Die Quantenausbeute von angeregten Triplett- und CT-Zuständen muss jedoch um einen weiteren Term erweitert werden. So muss in beiden Fällen eine Spinumwandlung über (inverse) Interkombination erfolgen. Hieraus folgt

$$\eta_{\text{int}} = \eta_{\text{isc}} \eta_{\text{ph}} = \frac{\Gamma_{\text{isc}}}{\Gamma_{\text{isc}} + \Gamma_{\text{fl}} + \Gamma_{\text{nr},S_1}} \cdot \frac{\Gamma_{\text{ph}}}{\Gamma_{\text{ph}} + \Gamma_{\text{nr},T_1}} \quad (2.7)$$

für die Beschreibung der internen Quanteneffizienz phosphoreszenter Festkörper. Zu beachten ist hierbei, dass für η_{isc} sowohl Γ_{fl} als auch Γ_{nr,S_1} als Verlustkanal behandelt werden. Bei starker Spin-Bahn-Kopplung, wie sie in Ir-Komplexen üblich ist, kann jedoch $\eta_{\text{isc}} = 1$ angenommen werden.[37, 38] Die Quantenausbeute der CT-Zustände folgt dem gleichen Prinzip, wird jedoch durch $\eta_{\text{int}} = \eta_{\text{isc}} \eta_{\text{fl}}$ beschrieben.

2.2.3 Optische Simulationen zum Einfluss einer Mikroaktivität

Implizit wurde bei allen bisherigen Betrachtungen strahlender Übergänge von intrinsischen Materialeigenschaften gesprochen. Tatsächlich tritt dieser Fall nur hypothetisch in einem unendlich ausgedehnten Festkörper auf. In der Realität sind Fluoreszenz und Phosphoreszenz durch ihre Umgebung beeinflusst.[39, 40] Dieses Verhalten, ursprünglich bei Magnetresonanz entdeckt, wird als PURCELL-Effekt bezeichnet.[41] Im Folgenden soll daher auf Simulationen zur Berechnung dieses Einflussparameters eingegangen werden. Als Basis für diese Zusammenfassung dient Brütting *et. al.*[42] Für tieferen Einblick in die Materie sind die Abschlussarbeiten von Nils Reinke[43], Stefan Nowy[44], Jörg Frischeisen[45], Bert Scholz[46] und Thomas Lampe[47] zu empfehlen.

Das theoretische Modell von Chance, Prock und Silbey verwendet zur Beschreibung einen klassischen oszillierenden elektrischen Dipol an einer dielektrischen Grenzfläche.[48, 49] Später wurde dieses Modell um die Multilagen und die Mikrokavität einer modernen OLED erweitert.[40, 50, 51] Im Detail wird die quantenmechanische Übergangswahrscheinlichkeit des strahlenden Zerfalls eines energetisch angeregten Zustandes mit der abgestrahlten Leistung eines klassischen Dipols gleichgesetzt. Dem Lösungsansatz von Wasey und Barns folgend, lässt sich die Leistungsabgabe durch das Verhältnis der Zerfallsraten Γ/Γ_0 beschreiben.[52] Hierbei ist Γ_0 die intrinsische Zerfallsrate eines unendlich ausgedehnten Films. Nach Gleichung 2.5 lässt sie sich auch als $\Gamma_0 = 1/\tau_0$ schreiben. $\Gamma = \Gamma_r^* + \Gamma_{nr}$ stellt die modifizierte Rate eines strahlenden Dipols in einer Mikrokavität dar.[40] Für einen Dipol, der lediglich unter einer definierten Wellenlänge λ strahlt, gilt somit nach [52]

$$P_\lambda = \frac{\Gamma}{\Gamma_0} = (1 - \eta_{\text{int}}) + \eta_{\text{int}} \int_0^\infty P(\varphi, k_{\parallel}, \lambda, z) dk_{\parallel}. \quad (2.8)$$

Wobei P der abgestrahlten Leistung entspricht. Die vorherrschenden Grenzbedingungen einer OLED, die zur Lösung dieser Gleichung von Nöten sind, umfassen dabei: die intrinsische Quantenausbeute η_{int} (siehe Gleichung 2.6) sowie die Brechungsindizes n und κ sämtlicher verwendeter Materialien. Weiterhin ist die relative Position z des Dipols und die Gesamtdicke d entscheidend. Anhand der letzten beiden Parameter wird der Schichtstapel geteilt und die Energieausbreitung separat für beide Richtungen berechnet. Die verschiedenen Schichten, welche dabei durchlaufen werden müssen, werden mit Hilfe der FRESNEL-Koeffizienten für Reflexion und Transmission als einzelne Grenzschicht behandelt. Der Parameter k_{\parallel} in Gleichung 2.8 beschreibt den Wellenvektoranteil der Strahlung parallel zur Substratebene. Abbildung 2.6a) soll hierzu einen skizzenhaften Überblick der Modellparameter geben.

Besonders hervorzuheben ist die Orientierung des Übergangsdipolmoments φ . Mathematisch lässt sich dieser Parameter durch drei grundsätzlich verschiedene Orientierungen beschreiben. Man unterscheidet hier zwischen einer Dipolorientierung parallel (\parallel) oder senkrecht (\perp) zur Substratebene. Weiterhin lässt sich das Licht in transversal elektrisch (Abk. TE) oder transversal magnetisch (Abk. TM) einteilen. In diesem Zusammenhang wird auch von s- und p-Polarisierung, respektive, gesprochen. Die drei Dipolorientierungen werden somit durch $p_{\perp, \text{TM}}$, $p_{\parallel, \text{TM}}$ und $p_{\parallel, \text{TE}}$ beschrieben. Das Integral in Gleichung 2.8 wird dabei für jeden dieser Dipole gelöst und anschließend mittels Anisotropiefaktor Θ gewichtet aufsummiert. Laut [53] gilt:

$$\Theta = \frac{\sum_i a_i \sum_j b_j p_{z,ij}^2}{\sum_i a_i \sum_j b_j |\vec{p}_{ij}|^2}. \quad (2.9)$$

Hierbei beschreibt a_i den relativen Beitrag durch die einzelnen Moleküle. Mit b_j werden die einzelnen Übergangsdipole auf einem Molekül gewichtet. Es gilt $\sum_j b_j = \sum_i a_i = 1$. Das j -te Übergangsdipolmoment auf dem i -ten Molekül wird hier mit \vec{p}_{ij} angegeben. Betrachtet man nur ein Molekül ($i = 1$) mit lediglich einem Übergangsdipolmoment ($j = 1$), so vereinfacht

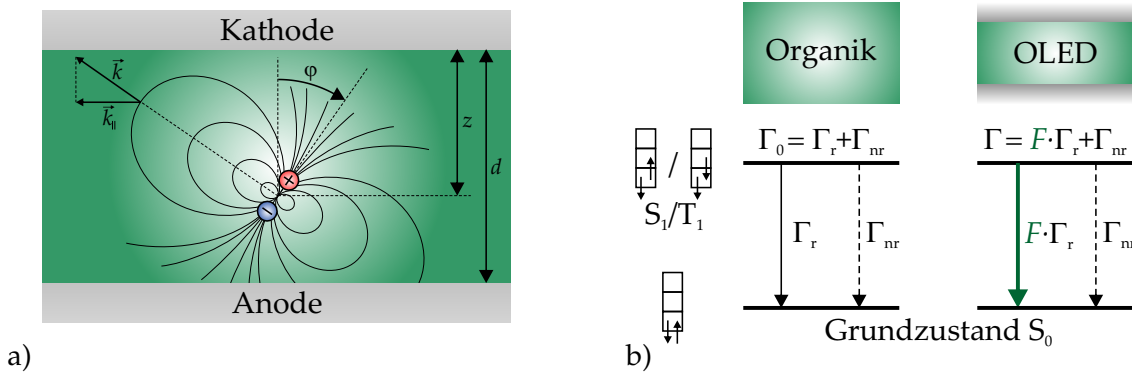


ABBILDUNG 2.6: a) Visuelle Präsentation der wichtigsten Randbedingungen/Eingabeparameter zur Berechnung des Purcell-Faktors. b) Gegenüberstellung der intrinsischen Zerfallsraten $\Gamma_0 = 1/\tau_0$ eines unendlich ausgedehnten Films und der modifizierten Rate einer Mikrokanavität.[42]

sich Gleichung 2.9 zu $\Theta = \frac{p_z^2}{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}$. Die abgestrahlte Leistung wird dabei über

$$P(\varphi) = (1 - \Theta)(p_{||,TM} + p_{||,TE}) + \Theta p_{\perp, TM} = (1 - \Theta)P_{||} + \Theta P_{\perp} \quad (2.10)$$

zusammengeführt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde $P(\varphi, k_{||}, \lambda, z)$ hier mit $P(\varphi)$ ersetzt. Die Vereinfachung im zweiten Term ergibt sich aus Gründen der Symmetrie, wenn man eine zufällige Orientierung der Moleküle in der Substratebene annimmt.

Gewichtet man die abgestrahlte Leistung aus Gleichung 2.8 mit dem normalisierten intrinsischen Spektrum $S(\lambda)$, so erhält man einen Ausdruck für die totale Abstrahlleistung eines Dipols.

$$P_{\text{total}} = (1 - \eta_{\text{int}}) + \eta_{\text{int}} \int_0^\infty S(\lambda) \int_0^\infty P(\varphi, k_{||}, \lambda, z) dk_{||} d\lambda \quad (2.11)$$

Im Allgemeinen reicht es jedoch für OLED-Emitter, die Integrationsgrenzen auf den sichtbaren Wellenlängenbereich 400–800 nm zu beschränken. Zusammen bestimmen die beiden Integrale die Modulation der abgestrahlten Leistung und werden als Purcell-Faktor F zusammengefasst. Da hierbei lediglich die strahlenden Zerfälle modifiziert werden, gilt $\Gamma = F\Gamma_r + \Gamma_{nr}$ [54] und es folgt

$$\frac{\eta_{\text{eff}}}{\eta_{\text{int}}} = F \cdot \frac{\Gamma_0}{\Gamma} = \frac{F}{(1 - \eta_{\text{int}}) + F\eta_{\text{int}}}. \quad (2.12)$$

Die Bedeutung des Purcell-Faktors F soll hierbei in Abbildung 2.6b) nochmals graphisch verdeutlicht werden. η_{eff} beschreibt hierbei die effektive Quanteneffizienz eines organischen Emitters, eingebettet in die Mikrokanavität einer OLED. Es gilt jedoch hervorzuheben, dass bei diesen Simulationen eine scharf definierte Exzitonposition (δ -Funktion) innerhalb der OLED betrachtet wurde. Diese Näherung ist bei modernen Bauteilen mit einer 10 nm dicken EML und einer Farbstoffkonzentration von wenigen wt.% vertretbar. Es ist jedoch auch möglich, ein Profil der Emissionszone bei den Berechnungen zu berücksichtigen.[55] Weiterhin ist zu betonen, dass die hier beschriebenen Terme lediglich die Einflussnahme auf die strahlenden Raten behandeln. Die Orientierung φ , und damit der Purcell-Faktor, spielt jedoch auch bei

der Lichtauskopplung eine entscheidende Rolle. Auf diesen Aspekt wird hingegen erst im Abschnitt 2.4 näher eingegangen.

2.2.4 Effizienz organischer Leuchtdioden

Ziel einer jeden organischen Leuchtdiode ist die Lichtemission bei elektrischem Betrieb. Eine Vergleichsmöglichkeit unterschiedlicher Bauteile liefert der Wirkungsgrad. Dabei wird eine Relation zwischen der Anzahl injizierter Ladungsträger und emittierter Photonen hergestellt. Formal lässt sich dieser Ansatz mit Hilfe der externen Quanteneffizienz (engl. external quantum efficiency, Abk. EQE) einer OLED

$$\eta_{\text{ext}} = \gamma \eta_r \eta_{\text{eff}} \eta_{\text{out}} \quad (2.13)$$

formulieren.[56] Die Ladungsträgerbalance γ eines Bauteils beschreibt die Wahrscheinlichkeit eines Ladungsträgers, auf seinen Gegenpart zu treffen. Unterschiede in Injektion und Transport sorgen für ein Ungleichgewicht, wodurch manche Ladungsträger nicht in der Lage sind, ein Exziton zu bilden. In modernen OLEDs mit dotierten Transportschichten und einem Aufbau wie in Abbildung 2.5b) kann $\gamma = 1$ angenommen werden.[57]

Der zweite Term in Gleichung 2.13 wird als Singulett-Triplett-Faktor bezeichnet. Er gibt den Anteil erzeugter Exzitonen an, die zur Generation von Photonen beitragen können. Aus der statistischen Wahrscheinlichkeit folgt die Bildung dreier Triplett-Exzitonen für ein Singulett. Ein klassisch fluoreszierendes Material kann somit nur ein Viertel aller Exzitonen nutzen.[58, 59] Besteht eine starke Spin-Bahn-Kopplung, kann jedes Exziton zur Phosphoreszenz beitragen und es gilt $\eta_r = 1$. [60] Für bestimmte Materialien können jedoch auch Werte zwischen diesen beiden Grenzen realisiert werden. Hierbei wird die Fluoreszenz durch TTA oder thermische Anregung gesteigert.[61–66]

Auf die effektive Quanteneffizienz η_{eff} wurde bereits in den vorigen Abschnitten näher eingegangen. Sie beschreibt die Wahrscheinlichkeit der Photonenerzeugung eines quantenmechanisch erlaubten strahlenden Übergangs.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein erzeugtes Photon das elektrische Bauteil verlässt wird mit η_{out} angegeben. Abbildung 2.7a) gibt hier einen Überblick der möglichen optischen Kanäle, die ein Photon einschlagen kann. Trifft das Licht unter großen Winkeln zur Flächennormalen auf organische Grenzflächen, so kann es zu Totalreflexion kommen. Die Photonen sind somit im Bauteil gefangen und man spricht von Wellenleitermoden. Substratmoden bezeichnen den Spezialfall, dass dieser Verlustkanal an der Substrat-Luft-Grenzfläche auftritt. Durch Einsatz von Makroextraktoren, wie z. B. einer Glashalbkugel, oder Auskoppelfolien können diese Photonen das Bauteil verlassen und η_{ext} gesteigert werden.[67, 68] Die verbliebenen Photonen, welche weder einem dieser Verlustkanäle angehören noch die OLED verlassen, werden durch die Organik absorbiert. Ihre Energie wird über vibronische Zerfälle verteilt. Ist der Abstand der Emissionszone zu einem der metallischen Kontakte zu gering, so können Photonen auch mit Oberflächenplasmonen koppeln.[69, 70] Zur Abschätzung

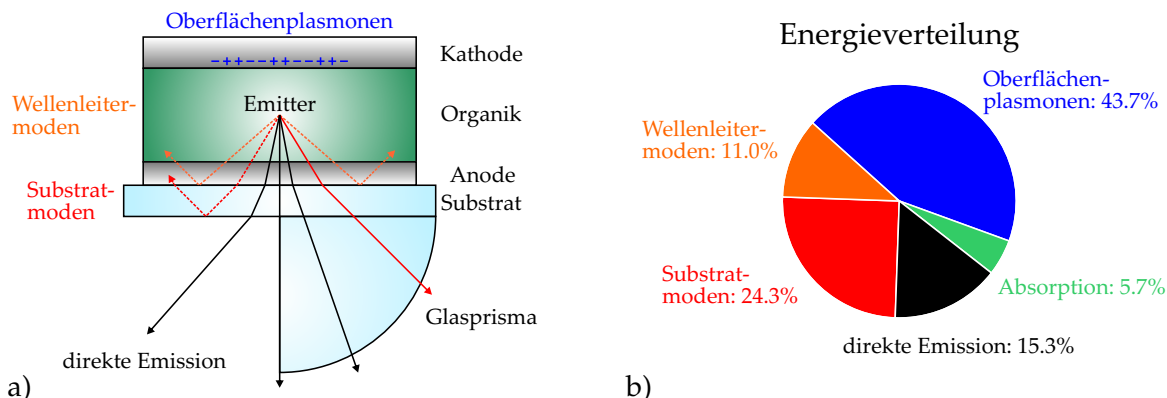


ABBILDUNG 2.7: a) Vergleich der unterschiedlichen optischen Verlustkanäle einer OLED ohne (linke Hälfte) und mit Auskopplungsstruktur (rechte Hälfte). b) Prozentuale Zusammensetzung der einzelnen optischen Moden einer exemplarischen OLED. Der exakte Aufbau wird in [42] beschrieben.

der Größenordnungen dieser Moden ist die rechnerische Energieaufteilung einer exemplarischen OLED in Abbildung 2.7b) dargestellt.

2.3 Probenpräparation

Sämtliche in dieser Arbeit betrachteten Proben wurden entweder an der Universität Augsburg gefertigt oder von OSRAM OLED GmbH zur Verfügung gestellt. Auf die exakte Herstellung und Zusammensetzung der extern bezogenen Proben kann hier nicht eingegangen werden. Die Prozesse sind jedoch vergleichbar mit der internen Fertigung. Die einzelnen Schritte sollen hier anhand einer organischen Leuchtdiode vorgestellt werden, deren Emission durch das Substrat erfolgt. Sie können allerdings auch direkt auf die Herstellung optischer Proben, welche lediglich aus Glassubstrat und einer organischen Schicht bestehen, übertragen werden.

Zu Beginn wird das Substrat in Ultraschallbädern gereinigt. Als Lösungsmittel werden Aceton und Isopropanol verwendet, um Staub und Fett von den Proben zu lösen. Als Substrate werden Gläser mit einer Größe von $20 \times 20 \text{ mm}^2$ eingesetzt. Diese sind mit einer strukturierten Schicht Indiumzinnoxid (engl. indium tin oxide, Abk. ITO) bedeckt und kommerziell erhältlich. Die ITO-Schichtdicke betrug hier stets ca. 150 nm. Die erste organische Schicht - bei Proben, die durch das Substrat emittieren ist dies die HIL - wird durch Rotationsbeschichtung aufgetragen. Dabei befindet sich das organische Material in Lösung. Das Substrat wird vollständig bedeckt und anschließend mit einigen tausend Umdrehungen pro Minute gedreht. Ein Großteil der Lösung wird dabei herunter geschleudert und die restliche Flüssigkeit auf dem Substrat durch Heizprozesse verdampft. Übrig bleibt eine wenige nm dicke, glatte Schicht. Die weiteren Schichten werden durch thermisches Verdampfen aufgetragen. Dazu wird die Probe in eine Kammer mit einem Druck von ca. $p = 7 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ eingebaut. Die organischen Materialien befinden sich zumeist in Pulverform in kegelförmigen Quarztiegeln. Diese sind von Wolframdraht umwickelt. Geheizt wird durch die bei

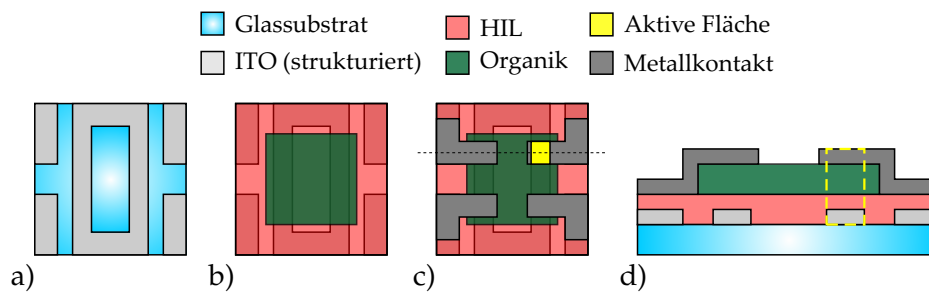


ABBILDUNG 2.8: Draufsicht/Querschnitt einer Probe mit vier aktiven Flächen (Pixeln). a) Ausgangspunkt ist das 20x20 mm² große Glassubstrat, dessen Oberfläche bereits mit strukturiertem ITO beschichtet ist. b) Die Lochinjektionsschicht wird dabei flächendeckend mittels Rotationsbeschichtung aufgetragen. Die einzelnen organischen Schichten werden durch thermisches Verdampfen aufgebracht. c) Anschließend werden die metallischen Kontakte ebenfalls verdampft. Strom kann hier nur dort fließen, wo alle Einzelschichten übereinander liegen. d) Zeigt den Querschnitt durch die aktive Fläche. [45]

Stromfluss abfallende Wärme. Das organische Material wird dabei auf Temperaturen nahe des Sublimationspunktes gebracht. Hier lösen sich bereits einige Moleküle. Das Hochvakuum entzieht dem Volumen die Stoßpartner, sodass die Moleküle ungehindert zum Substrat gelangen. Die Orientierung des Tiegels sowie dessen Öffnung bestimmen die konusförmige Ausbreitung der Moleküle. Die Aufdampftrate wird dabei mit Hilfe eines sogenannten Schwingquarz bestimmt und kann über die Heizleistung geregelt werden. Mit zwei unabhängigen Schwingquarz-Heiztiegel-Kombinationen lässt sich auch Co-Deposition, d. h. das gleichzeitige Verdampfen zweier Materialien, realisieren. Die exakte Schichtdicke wird mittels einer Blende reguliert, die vor und nach dem Dampfen die Probe verdecken. Thermisches Verdampfen eignet sich hier lediglich für niedermolekulare Schichten bestehend aus kleinen Molekülen, da diese vergleichsweise geringe Temperaturen (ca 50 – 400 °C) benötigen, um direkt in die Gasphase überzugehen. Bei geeigneter Wahl der Materialien kann dies auch für die HIL angewendet werden. Die beschriebene Rotationsbeschichtung würde hierdurch entfallen und die OLED könnte ohne Bruch des Vakuums hergestellt werden. Die in Abbildung 2.8b) gezeigten Strukturen werden mit Masken direkt an der Probenoberflächen ermöglicht. Zum Abschluss werden die Metalle auf die gleiche Weise aufgedampft. Diese benötigen jedoch wesentlich höhere Temperaturen und schmelzen meist bevor sie in die Gasphase übergehen, sodass hier andere Gefäße benötigt werden. Hierzu werden Keramiken oder Metalle mit höheren Schmelzpunkten verwendet. Zu diesem Zeitpunkt sind die Proben bereits vollständig funktionstüchtig. Die organischen Schichten sind jedoch anfällig für Veränderungen, wenn sie in Kontakt mit Sauerstoff oder Wasser kommen. Um dies zu verhindern, werden die Bauteile unter N₂-Atmosphäre versiegelt. Hierzu wird ein weiteres Glas mittels UV-Kleber aufgesetzt und die Organik unter Inertgas konserviert.

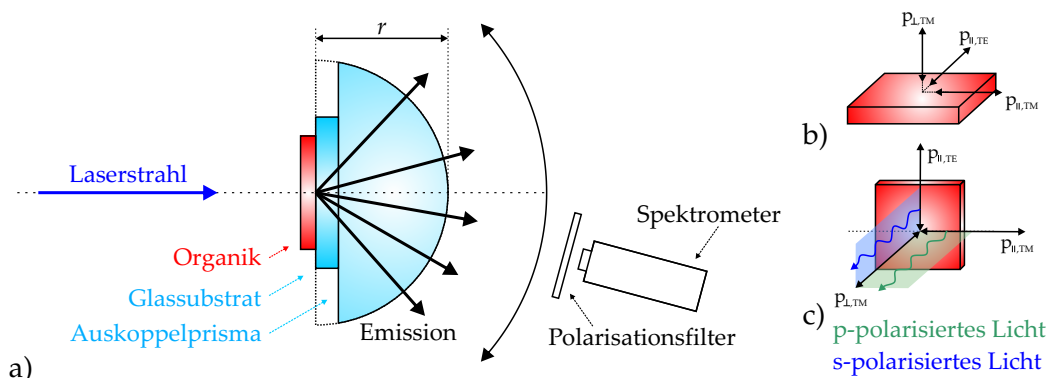


ABBILDUNG 2.9: a) Schematische Draufsicht des Messaufbaus. Der Laserstrahl trifft entlang der Flächennormale der Substratebene auf die Organik. Die Emission wird dabei für verschiedene Winkel aufgenommen (Bild nach [72]). Im realen Messaufbau ist das Spektrometer stationär, während Laser, Probe und Makroextraktor rotieren. Die Ausrichtung der drei unabhängigen Dipole $p_{\perp, TM}$, $p_{\parallel, TM}$ und $p_{\parallel, TE}$ ist in b) dargestellt. c) skizziert die elektrischen Schwingungsebenen von s- (blau) und p-polarisierten Licht (grün). Die Beobachtungsebene wird hierbei durch die Bewegung des Spektrometers definiert.

2.4 Experimentelle Messmethoden

In den folgenden Abschnitten werden die zwei wichtigsten Analysemethoden, die in dieser Arbeit Anwendung finden, vorgestellt. Der Einsatz von winkelabhängiger Spektroskopie dünner Organiken stellt hier lediglich eine Möglichkeit zur Bestimmung des Anisotropiefaktors Θ dar. Auf weitere Analyseverfahren, z. B. die Extraktion der Orientierung des Übergangsdipolmoments aus der externen Quanteneffizienz organischer Leuchtdioden[71], wird hier nicht eingegangen.

2.4.1 Orientierungsbestimmung mittels winkelabhängiger Spektroskopie

Wie bereits anhand Gleichung 2.13 ersichtlich, kann die externe Quanteneffizienz η_{ext} durch eine Vielzahl an unabhängigen Stellschrauben verbessert werden. Besonders vielversprechend ist hier die Steigerung der Auskopplungseffizienz η_{out} . Dies kann zum Beispiel durch den Einsatz von Makroextraktoren realisiert werden.[67, 73, 74] Die geeignete Wahl der Farbstoffmoleküle ist hierbei aber mindestens gleich bedeutend. So versprechen optische Simulationen eine Steigerung der Auskopplungseffizienz η_{out} um 50 % für horizontale Übergangsdipolmomente gegenüber einer isotropen Verteilung.[69, 75] Frischeisen *et. al* präsentieren hierzu eine Analysemethode mit der die Orientierung der Übergangsdipolmomente organischer Moleküle direkt ermittelt werden kann. Die folgende Beschreibung dieses Verfahrens beruht auf [76].

Die in Abschnitt 2.2.3 vorgestellten optischen Simulationen stellen hierbei das theoretische Fundament dar. So lässt sich jede beliebige Orientierung des Übergangsdipolmoments mit einer Überlagerung der drei unabhängigen Dipole $p_{\perp, TM}$, $p_{\parallel, TM}$ und $p_{\parallel, TE}$ beschreiben. Für die Emission einer Probe genügt es, die Ebene aufgespannt durch einen Vektor parallel und

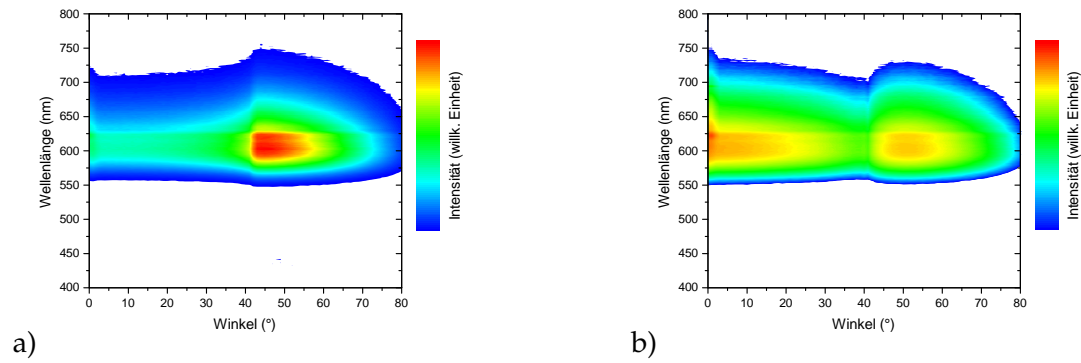


ABBILDUNG 2.10: a) s- und b) p-polarisierte Winkelmessungen einer 20 nm-dicken Organik. Für die Bestimmung des Anisotropiefaktors wird ein Querschnitt der p-polarisierten Daten bei λ extrahiert. Hierzu wird das Maximum des Spektrums gewählt $\lambda = 620$ nm.

senkrecht zur Flächennormale zu betrachten. Zur Vereinfachung sollen hierzu $p_{\perp, \text{TM}}$ und $p_{\parallel, \text{TM}}$ benutzt werden. In dieser Betrachtung kann die Emission der Organik in s- (Emission des Dipols $p_{\parallel, \text{TE}}$) und p-polarisiertes Licht ($p_{\parallel, \text{TM}} + p_{\perp, \text{TM}}$) eingeteilt werden. Der experimentelle Aufbau sowie die Einteilung der Lichtpolarisation ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Hierbei wird eine organische Schicht unter 0° zur Flächennormalen über einen Laserstrahl angeregt. Das emittierte Licht wird für Winkel zwischen -80° und 80° in einem Spektrometer detektiert. Für betragsmäßig größere Winkel könnte die Messung durch die Kanten des Glasprismas beeinflusst werden, weshalb dieser Bereich typischerweise nicht aufgenommen wird. Die Probe wird dabei mit einem Index-Matching-Gel an dem Makroextraktor befestigt, sodass passierendes Licht nicht an einem möglichen Spalt gebrochen oder reflektiert wird. Das Glasprisma erlaubt weiterhin die Auskopplung der Substratmoden und einen ungebrochenen Glas-Luft-Übergang. Durch einen Polarisationsfilter vor der Spektrometeröffnung kann diese Messung jeweils für s- und p-polarisiertes Licht durchgeführt werden. In Abbildung 2.10 sind zwei exemplarische Messungen der unterschiedlichen Polarisationen dargestellt. Die s-polarisierte Emission kann lediglich zur Bestimmung der einzelnen Schichtdicken genutzt werden und soll im Folgenden keine Beachtung finden.

Zusätzlich werden optische Simulationen zu dem untersuchten System nach Abschnitt 2.2.3 durchgeführt. Mit Gleichung 2.8 kann jeder der drei Dipole separat berechnet werden. Die interne Quanteneffizienz ist hier nicht von Belang und kann als $\eta_{\text{int}} = 1$ angenommen werden. Die abgestrahlte Leistung der einzelnen Dipole kann, mit dem letzten Term in Gleichung 2.10 gewichtet, zusammengeführt werden. Wobei nach der oben genannten Festlegung P_{\parallel} und P_{\perp} den beiden Dipolen $p_{\parallel, \text{TM}}$ und $p_{\perp, \text{TM}}$ respektive zugeordnet werden. Die willkürliche Betrachtung in Abbildung 2.9c) hat aus Gründen der Symmetrie keinen Einfluss auf das Ergebnis, sodass auch $p_{\parallel, \text{TE}}$ zur Berechnung von P_{\parallel} herangezogen werden kann. Der Anisotropiefaktor Θ wird hier mittels Fit an den Querschnitt, bei $\lambda = 620$ nm, von Abbildung 2.10 gewonnen. Messdaten, Fit sowie weitere Simulationen zu einigen wichtigen Anisotropiewerten sind in Abbildung 2.11a) zu sehen. Die Emissionen der unterschiedlichen Dipole lässt sich dabei nur relativ vergleichen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit

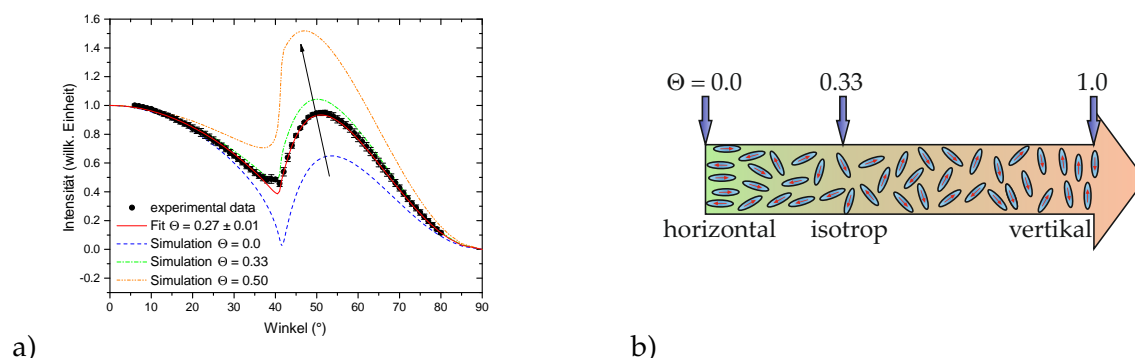


ABBILDUNG 2.11: a) Bestimmung des Anisotropiefaktors Θ anhand eines Querschnitts der p-polarisierten Emission in Abbildung 2.10. Zusätzlich zu Messdaten und Fit sind die Verläufe verschiedener Orientierungen des Übergangsdipolmoments eingezeichnet. b) Grafische Darstellung der physikalischen Bedeutung des Anisotropiefaktors. Der große Pfeil zeigt hier entlang der organischen Oberfläche einer Probe. Die Übergangsdipolmomente sind (rot) dabei entlang eines hypothetischen Moleküls eingezeichnet. Diese Darstellung wird freundlicherweise von M.Sc. Thomas LAMPE zur Verfügung gestellt.

wurden daher alle Emissionen auf 0° normiert. Die Bedeutung von Θ wird in Abbildung 2.11b) unterstrichen. Besondere Eckpfeiler markieren die drei blauen Pfeile bei $\Theta = 0.0$, 0.33 und 1.0 , welche einer rein horizontalen, gleichmäßig verteilten oder komplett vertikalen Orientierung des Übergangsdipolmoments entsprechen. Θ -Werte kleiner als 0.33 beschreiben damit eine vorwiegend horizontale Ausrichtung der Übergangsdipolmomente (vergl. Gleichung 2.9). Zumeist genügt es vollkommen, die Orientierung des Übergangsdipolmoments zu bestimmen, um ein Material zu charakterisieren. Sind jedoch die Übergangsdipolvektoren eines Moleküls bekannt, so kann hiermit auch die Ausrichtung der Moleküle bestimmt werden.[77] Auf dieser Basis wurde kürzlich ein Zusammenhang zwischen Molekülorientierung und Prozessierung gefunden.[53]

Zur optischen Anregung der Proben wird hier ein Laser mit $\lambda = 375 \text{ nm}$ (Oxxius OXV-375) verwendet. Die Emission wird anschließend mit einer, mit flüssigem Stickstoff gekühlten, CCD-Kamera (PyLoN:100BR eXcelon) und einem Spektrometer (SP2300i) detektiert. Beide Geräte stammen von Princeton Instruments.

2.4.2 Kurzzeitspektroskopie mit einem Streak-Kamera Aufbau

Ziel dieser Untersuchung ist die Bestimmung der Transferraten der in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen Übergänge. Die Zeitskala ist hierbei sehr breit gefächert und kann sich von 100 fs für interne Konversion[78] bis hin zu einigen Sekunden für Phosphoreszenz erstrecken. In dieser Arbeit stehen maßgeblich nichtstrahlende Prozesse wie TTA und TPQ sowie fluoreszente, phosphoreszente Übergänge im Fokus. Mit den hier untersuchten Materialien lässt sich dieser Bereich auf $\text{ns} - \text{ms}$ eingrenzen.

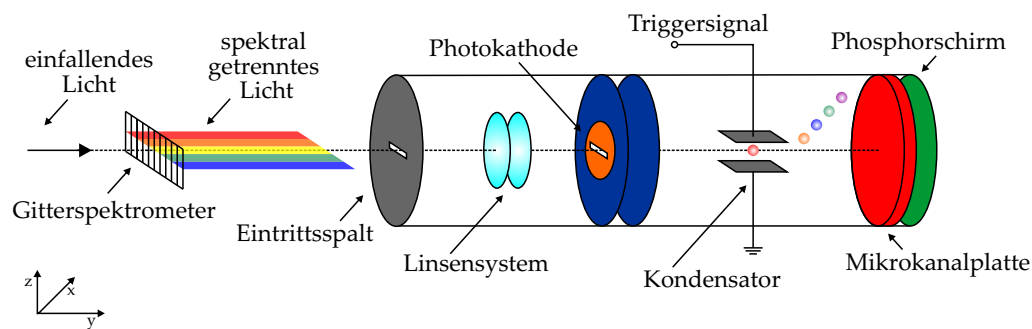


ABBILDUNG 2.12: Schematischer Aufbau eines Gitterspektrometers in Kombination mit einer Streak-Kamera. Wichtigste Bestandteile sind hier das optische Gitter, die Photokathode, Plattenkondensator und Phosphorschirm. Die zeitliche Auflösung hat ihren Ursprung im zeitabhängigen elektrischen Feld des Plattenkondensators. Das resultierende Bild ist in Abbildung 2.13a) dargestellt.

Hierzu verwendet man die sogenannte Kurzzeitspektroskopie, auch zeitaufgelöste Spektroskopie genannt. Der Aufbau besteht hierbei aus zwei Komponenten, dem Spektrometer und der Streak-Kamera. Einfallendes Licht wird hier kollimiert in das Spektrometer geleitet, wo es in horizontaler Richtung spektral aufgelöst wird. Über ein kompliziertes Spiegel-/Prismensystem werden die einzelnen Lichtquanten räumlich getrennt zur Streak-Kamera weitergeleitet. Mit einem Linsensystem werden die Lichtstrahlen vertikal auf eine Photokathode fokussiert. Durch den photoelektrischen Effekt werden hier Ladungsträger freigesetzt. Die kinetische Energie der Elektronen wird dabei über die Photonenenergie bestimmt, sie unterscheidet sich um wenige eV. Durch Beschleunigung um einige keV kann dieser Unterschied jedoch vernachlässigt werden. Anschließend durchlaufen die Ladungsträger einen zeitlich variierenden Plattenkondensator. Durch das vertikal orientierte elektrische Feld erfahren sie eine Ablenkung in z-Richtung (siehe Koordinatensystem in Abbildung 2.12). Am Kondensator liegt hierbei eine Sägezahnspannung an, die bei geeigneter Wahl der Triggierung in einer zeitlichen Auflösung der Elektronen resultiert. Zur Signalverstärkung wird anschließend eine Mikrokanalplatte verwendet. Darauf folgend werden die Ladungsträger mittels eines Phosphorschirms wieder in Lichtquanten umgewandelt. Die Lumineszenz des Schirms wird mittels CCD-Kamera festgehalten. Daraus resultiert ein Bild mit einem spektralen und zeitlichen Intensitätsverlauf des optischen Eingangssignals.

In Abbildung 2.13a) wird die Photolumineszenz einer exemplarischen OLED dargestellt. Durch die oben genannten Prozesse kann die Emission spektral und zeitlich in x- und y-Richtung respektive dargestellt werden. Die Intensitäten werden farblich gekennzeichnet. Die Farbskala reicht hier von Rot bis Blau, wobei rote Bereiche die größte gemessene Intensität darstellen. Anhand dieser Darstellung ist es möglich, verschiedene strahlende Prozesse zu unterscheiden. In Abbildung 2.13a) sind mindestens zwei Emissionen zu erkennen. Das Spektrum lässt sich hier bei ca 600 nm trennen. Die hohe Intensität für $\lambda < 600$ nm kann zu großen Teilen der Fluoreszenz von HIL, HTL oder EBL zugeschrieben werden. Denn diese Schichten werden zuerst von der Laserstrahlung getroffen und absorbieren daher recht viel

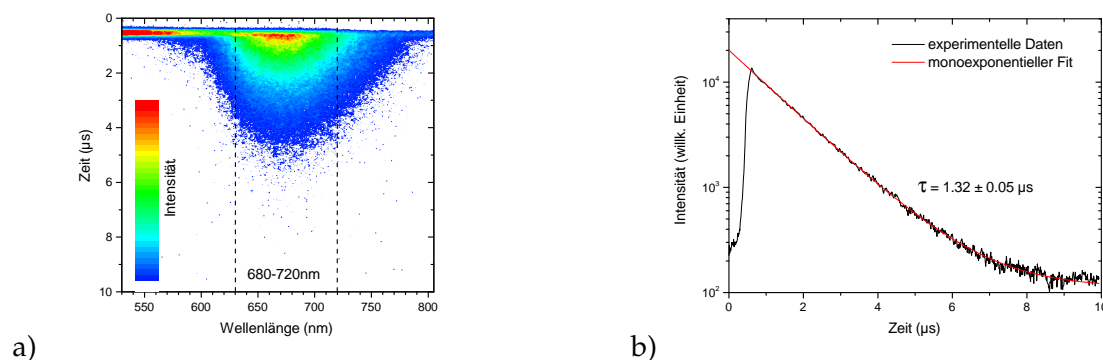


ABBILDUNG 2.13: a) Falschenfarbenaufnahme der Streak-Kamera. Spektrale und zeitliche Auflösung resultieren aus dem Spektrometer und elektrischen Feldes des Plattenkondensators, respektive. Die Intensität der untersuchten Emission wird über eine Farbskala dargestellt. Rote Bereiche entsprechen hier besonders großen Intensitäten, während blaue Bereiche schwaches Licht repräsentieren. b) Zeitlicher Verlauf der Lichtintensität der in a) dargestellten Aufnahme, gemittelt über den Wellenlängenbereich 680–720 nm. Die Lebenszeit wird über einen exponentiellen Fit ermittelt.

Licht. Weiterhin besitzen sie vergleichsweise große Energielücken ($400 \text{ nm} < \lambda < 550 \text{ nm}$) sowie Fluoreszenzlebenszeiten im ns-Bereich. Bei $\lambda > 600 \text{ nm}$ hingegen weist die Aufnahme ein langes Nachleuchten von mehreren μs auf. Dies lässt sich hier eindeutig der Phosphoreszenz des untersuchten Emitters zuordnen. Durch die Matrix/Emitterkombination der Emissionszone ist die Energielücke ebenso wesentlich kleiner, wodurch die große Wellenlänge erklärt werden kann.

Zur Bestimmung der Triplettlebenszeit dieser Farbstoffmoleküle wird die Intensität über den Wellenlängenbereich 680–720 nm integriert. Gegen die Zeit aufgetragen ergibt sich Abbildung 2.13b). Der zeitliche Intensitätsverlauf lässt sich hierbei durch

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} + C \quad (2.14)$$

fitten. Das Verhältnis des Ausgangssignals I_0 und der Hintergrundstrahlung C sollte dabei möglichst groß sein, um eine hohe Genauigkeit bei der Bestimmung von τ zu garantieren. Der Fit sollte dabei jedoch mindestens eine Größenordnung der Intensität umspannen, um genug Aussagekraft zu besitzen. Für die meisten Prozesse ist dieser monoexponentielle Fit ausreichend. Bei einer Überlagerung zweier Zerfälle kann jedoch auch eine biexponentielle Beschreibung

$$I(t) = I_{0,1} e^{-t/\tau_1} + I_{0,2} e^{-t/\tau_2} + C \quad (2.15)$$

angewendet werden.

Zur optischen Anregung der organischen Bauteile wird in diesem Aufbau stets ein N_2 -Laser MNL 200 von Lasertechnik Berlin verwendet. Die Laserpulse haben hier eine Pulsdauer von 700 ps und einen Energiebereich von 1–100 μJ . Die Standardwellenlänge beträgt hier 337.1 nm, sie kann jedoch durch Farbstoffe variiert werden. Elektrische Anregungen werden

mit einem Funktionsgenerator von Tabor Electronics WW2571A durchgeführt. Die elektrische Pulsdauer lässt sich hierbei mit einer relativen Frequenzbelegungsdauer (0.1–100 %) und einem Frequenzbereich von $1\text{--}10^8$ Hz regulieren. Die Anstiegs- und Abfallzeit beträgt hier nur wenige ns bei einer Spannungsdifferenz zwischen positiver und negativer Spitzenspannung von 16 V. Die Gerätebezeichnung des Spektrometers lautet Aceton Spectra-Pro 2300i von Princeton Instruments, während die Streak-Kamera C5680 von Hamamatsu hergestellt wurde. Die einzelnen Signale/Trigger werden dabei mit dem Verzögerungsgenerator DG535 von Stanford Research Systems synchronisiert.

Kapitel 3

Effizienzabnahme in elektrisch betriebenen OLEDs

In diesem Kapitel sollen unterschiedliche Einflüsse auf die externe Quanteneffizienz η_{ext} organischer Leuchtdioden erörtert werden. Der Fokus liegt hier maßgeblich auf dem Effizienzeinbruch (engl. efficiency roll-off), welchen OLEDs im elektrischen Betrieb erfahren. Dazu werden die beiden Verlustkanäle TTA und TPQ, bereits kurz in Kapitel 2.2.2 angesprochen, sowie ihre bisherige Bewertung in der Literatur thematisiert. Anschließend wird eine weitere Methode zur Charakterisierung des η_{ext} -Rückgangs vorgestellt und diskutiert. Die theoretische und experimentelle Betrachtung (Abschnitt 3.1 und 3.2) ist dabei in weiten Teilen eine Rekapitulation von [79]. Die weiteren präsentierten Ergebnisse (siehe Abschnitt 3.3) sind bisher unveröffentlicht. Zur Beteiligung Dritter an diesem Kapitel sei nochmals die Erklärung der Eigenständigkeit hervorzuheben.

3.1 Einführung und Beurteilung relevanter Verlustkanäle

Mit der in Abschnitt 2.2.1 vorgestellten Entwicklung von simplen Einschicht-OLEDs zu modernen Bauteilen, bestehend aus spezialisierten Schichten, ging eine deutliche Effizienzsteigerung einher.[80] Hierbei sei erneut auf ladungsdotierte Transportschichten, selektive Blockerschichten und den Einsatz von Matrix/Emitter-Kombinationen in der EML hingewiesen.[57, 60] Der Einsatz von phosphoreszenten Emittern ermöglicht sogar interne Quanteneffizienzen von 100 %.[37] Allerdings geht mit dem Umstieg von Fluoreszenz zu Phosphoreszenz auch eine längere Lebenszeit der Exzitonen einher. Dies wiederum erhöht die Wahrscheinlichkeit nichtstrahlender Verluste. Bei großen Stromdichten, benötigt für starke Lumineszenz, weisen phosphoreszente OLEDs somit einen Rückgang der externen Quanteneffizienz auf.[31, 80–82] Im Folgenden soll daher auf die zwei wichtigsten Verlustprozesse TTA und TPQ eingegangen werden. Die entsprechenden Formulierungen/Herleitungen wurden hierzu aus [83] und [84] entnommen.

3.1.1 Annihilation und Auslöschung in organischen Materialien

Obwohl eine starke Spin-Bahn-Kopplung die Lebenszeit von angeregten Triplet-Zuständen stark reduziert, ist sie noch immer 1000-fach größer als bei Singulets. Damit kann in phosphoreszenten Materialien eine höhere Dichte an potentiell strahlend zerfallenden Exzitonen angenommen werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Triplet-Zustände sich nahe kommen und miteinander interagieren, ist somit größer. Dies kann mathematisch mit

$$T_1 + T_1 \xrightarrow{\Gamma_{TTA}^S} S_1 + S_0 \quad (3.1)$$

$$T_1 + T_1 \xrightarrow{\Gamma_{TTA}^T} T_1 + S_0 \quad (3.2)$$

beschrieben werden. So können zwei angeregte Triplets miteinander wechselwirken und, falls ihre gemeinsame Energie dies ermöglicht, ein Singulett S_n ($n > 0$) erzeugen. Eines der beiden Moleküle geht dabei nichtstrahlend in den Grundzustand S_0 über. Das angeregte Singulett wird jedoch durch innere Umwandlung schnell zu S_1 . Die Übergangsrate wird hierbei mit Γ_{TTA}^S angegeben. Resultiert aus S_1 ein strahlender Übergang, so wird von verzögerter Fluoreszenz gesprochen. Gleichung 3.2 beschreibt die Umwandlung in ein höheres Triplet-Niveau T_n ($n > 1$). Durch innere Umwandlung resultiert hier T_1 , sodass die Übergangsrate mit Γ_{TTA}^T beschrieben wird. Da der Emittor dieser Untersuchung eine starke Spin-Bahn-Kopplung aufweist, ist damit zu rechnen, dass S_1 durch Interkombination in T_1 umgewandelt wird. Somit wird hier lediglich Gleichung 3.2 zur Betrachtung von Triplet-Triplett-Annihilation benötigt. Γ_{TTA} soll hierzu als effektive Rate beider Übergänge dienen.

Der Einfluss von TTA auf die externe Quanteneffizienz lässt sich mit Hilfe der Differentialgleichung

$$\frac{dn_{ex}}{dt} = -\frac{n_{ex}}{\tau} - \frac{1}{2}\Gamma_{TTA}n_{ex}^2 + \frac{j}{ed} \quad (3.3)$$

herausstellen.[83] Dabei repräsentiert n_{ex} die Konzentration der Exzitonen (hier nur Triplets). Der erste Term gibt den Exzitonenschwund aufgrund strahlender und nichtstrahlender Zerfälle wieder. Die Lebenszeit τ folgt der Definition in Gleichung 2.5. Der Einfluss von TTA ist hier aber explizit ausgeklammert. Der letzte Term, bestehend aus Stromdichte j , Elementarladung e sowie der Dicke der Exzitonengenerationszone d , beschreibt die Generation von Exzitonen im elektrischen Betrieb. Der Verlust an Exzitonen aufgrund von Triplet-Triplett-Annihilation wird in dem mittleren Term berücksichtigt. Da es sich hierbei um einen bi-molekularen Prozess handelt, geht die Exzitonenkonzentration quadratisch in den TTA-Term ein. Der Vorfaktor $1/2$ resultiert aus Gleichung 3.2, da hier ein Triplet-Exziton deaktiviert wird. Im stationären Zustand, d. h. bei konstantem elektrischen Betrieb, gilt $\frac{dn_{ex}}{dt} = 0$. Aus der Lösung von Gleichung 3.3 für diesen Spezialfall, mit $L \sim \frac{n_{ex}}{\tau}$ und $L_0 = \frac{j}{ed}$, folgt

$$\eta_{ext}(t) = \frac{\eta_{ext,0}}{4} \frac{j_0}{j} \left(\sqrt{1 + 8 \frac{j}{j_0}} - 1 \right). \quad (3.4)$$

Hierbei wird die Lumineszenz L als direkt proportional zur externen Quanteneffizienz angenommen $L \sim \eta_{\text{ext}}$. Die externe Quanteneffizienz bei $j = 0 \text{ mA/cm}^2$, d. h. unter Ausschluss von TTA, wird als $\eta_{\text{ext},0}$ angegeben. Dieser Wert wird experimentell meist bei geringen Stromdichten ermittelt, da hier noch kein Effizienzeinbruch zu beobachten ist. Die kritische Stromdichte j_0 wird durch die Relation $\eta_{\text{ext}}(j_0) = \eta_{\text{ext},0}/2$ definiert. Weiterhin kann dieser Parameter mit

$$j_0 = \frac{4ed}{\Gamma_{\text{TTA}}\tau^2} \quad (3.5)$$

beschrieben werden. Die kritische Stromdichte kann bei phosphoreszenten OLEDs jedoch bei einigen hundert mA/cm^2 liegen.[85] Eine direkte Bestimmung der kritischen Stromdichte über $\eta_{\text{ext},0}/2$ ist damit nicht möglich, da Degradation bei solchen Stromdichten nicht ausgeschlossen werden kann.[86, 87] Unter der Annahme, dass sich in Gleichung 2.13 lediglich η_{eff} im elektrischen Betrieb ändert, lässt sich die Lebenszeit als

$$\tau^*(j) = \frac{\tau}{4} \frac{j_0}{j} \left(\sqrt{1 + 8 \frac{j}{j_0}} - 1 \right). \quad (3.6)$$

formulieren. Dabei wurde die Relation $\eta = F\Gamma_r\tau$ herangezogen (siehe Abschnitt 2.2.2). τ^* und τ beschreiben hier die Lebenszeit in An- und Abwesenheit von TTA respektive.

Weiterhin ist Triplet-Polaron-Auslöschung ein Verlustkanal der die Effizienz einer organischen Leuchtdiode im elektrischen Betrieb absenken kann. Ladungsträger, die sich durch amorphe oder kristalline Festkörper bewegen, deformieren/polarisieren ihre Umgebung. Dieser Effekt wird als ein Quasiteilchen betrachtet und als Polaron bezeichnet. Entsprechend der Ladungsträgersorte, welche diesen Verlust hervorruft, wird die Reaktionsgleichung mit



angegeben.[84] Da hier die Energie des Triplets auf ein weiteres Molekül weitergegeben wird, ist hier von Donor D und Akzeptor A die Rede. Bei der Formulierung der Differentialgleichung wird jedoch nicht zwischen den verschiedenen Ursachen unterschieden und eine allgemeine Übergangsrate Γ_{TPQ} verwendet. Weiterhin wird die Polaronendichte mit der Ladungsträgerkonzentration $[n_c](j) = [\varrho_c(j)/e]$ gleichgesetzt. Der Index c bezieht sich auf die Ladungsträger (engl. charge carriers). Somit lässt sich der Exzitonenverlust mit Hilfe der Differentialgleichung

$$\frac{dn_{\text{ex}}}{dt} = -\frac{n_{\text{ex}}}{\tau} - \Gamma_{\text{TPQ}} \left[\frac{\varrho_c(j)}{e} \right] n_{\text{ex}} + \frac{j}{ed} \quad (3.9)$$

beschreiben. Der elektrische Kontakt einer modernen OLED kann aufgrund der spezialisierten Injektionsschichten zumeist als ohmsch angenommen werden. Da die amorphen Schichten jedoch eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, treten in der Organik sogenannte Überschussladungen auf, die den Strom begrenzen. Dieser Effekt wird als raumladungsbegrenzter Strom (engl. space charge limited current, Abk. SCLC) bezeichnet. Unter der Annahme einer konstanten Ladungsträgerbeweglichkeit μ und exponentiellen Verteilung von Fallenzuständen lässt sich Relation zwischen Strom und Spannung durch

$$j = e\mu N_c \left(\frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \left(\frac{l}{l+1} \frac{\varepsilon}{qN_t} \right)^l \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}} \quad (3.10)$$

beschreiben.[88] Hierbei werden makroskopische Eigenschaften wie die Permittivität ε und die Dicke der Raumladungszone d verwendet. N_c gibt die Dichte der am Ladungstransport beteiligten Zustände an. Die Dichte der Fallenzustände (engl. traps) N_t sowie deren energetische Tiefe E_t ist dabei von entscheidender Bedeutung für den Ladungstransport. Ihr Einfluss ist abhängig von der Temperatur und wird mit $l = E_t/k_B T$ gewichtet. Nähert man die organischen Schichten mit dem Modell eines Plattenkondensators, so lässt sich das elektrische Feld betragsmäßig mit $E = \frac{V}{d} = \rho \frac{d^2}{\varepsilon}$ angeben. Die stationäre Lösung von Gleichung 3.9 ergibt damit analog zu TTA

$$\eta_{\text{ext}}(j) = \frac{\eta_{\text{ext},0}}{1 + \tau C \Gamma_{\text{TPQ}} j^{1/(l+1)}}. \quad (3.11)$$

Zur Übersichtlichkeit wurden hier die unterschiedlichen Charakteristika, welche experimentell hier nicht direkt zugänglich sind, durch

$$C = \left[\left(\frac{l+1}{2l+1} \right) \left(\frac{l+1}{l} \right)^l \left(\frac{N_t^l \varepsilon}{de^2 \mu N_c} \right) \right]^{1/(l+1)} \quad (3.12)$$

zusammengefasst. Es sei hier angemerkt, dass Gleichung 3.11 mit Coehoorn *et. al* übereinstimmt, wenn eine fallenfreie Organik ($l = 1$) mit konstanter Mobilität betrachtet wird.[89] Abermals wird die Annahme, dass lediglich η_{eff} für Änderungen der externen Quanteneffizienz verantwortlich ist, zur Berechnung der exzitonischen Lebenszeit herangezogen. Es gilt:

$$\tau^*(j) = \frac{1}{F\Gamma_r + \Gamma_{\text{nr}} + C\Gamma_{\text{TPQ}} j^{1/(l+1)}}. \quad (3.13)$$

3.1.2 Bewertungen und Nachweise von TTA und TPQ in der Literatur

Obwohl der Effizienzverlust elektrisch betriebener organischer Leuchtdioden bereits seit Jahrzehnten bekannt ist, herrscht bis heute noch keine Einigkeit, welcher Mechanismus hierfür verantwortlich ist. Dieser Abschnitt soll daher lediglich einen Auszug der bisher gewonnenen Erkenntnisse liefern. In diesem Zusammenhang werden ebenso einige für die spätere Analyse wichtige Bedingungen erläutert.

Baldo *et. al* studierten die Bedeutung der Energiedifferenz zwischen Triplett-Zuständen der Matrix und des Emitters.[83] Hierzu wurden die Matrixmaterialien 4, 4'-N, N'-dicarbazole-biphenyl (Abk. CBP) und tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium (Abk. Alq₃) in Kombination mit dem phosphoreszenten Farbstoff 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-octaethylporphine platinum (Abk. PtOEP) untersucht. Die Energiedifferenz der Triplett-Zustände beträgt bei PtOEP:CBP $\Delta G = -0.7$ eV. Triplettexzitonen sind somit sehr stark auf dem Emitter gebunden. In Kombination mit Alq₃ beträgt ΔG lediglich -0.1 eV und ist somit klein genug, dass Triplets vom Emitter auf Matrixmoleküle übergehen können.[86] Photolumineszenzexperimente beider Matrix/Emitter-Kombinationen zeigen einen Effizienzverlust aufgrund von TTA. Abweichungen bei PtOEP:Alq₃ werden auf interne Diffusionsprozesse zurückgeführt, sodass Gleichung 3.3 nur bei stark lokalisierten Emitter-Triplets anwendbar ist. Weiterhin beobachten die Autoren bei niedrigen Emitterkonzentrationen (1 wt.%) Diskrepanzen zwischen EL- und PL-Experimenten. Bei mehr als 8 wt.% Dotierkonzentration liegt jedoch eine sehr gute Übereinstimmung vor. Außerdem weicht das TTA-Modell bei sehr großen Stromdichten (~ 100 mA/cm²) vom Experiment ab.

Auch Song *et. al* beobachteten Unterschiede in Bauteilen mit variierender Matrix. Sie untersuchten dabei ebenso das phosphoreszente Molekül fac-tris(2-phenylpyridine) iridium (Abk. Ir(ppy)₃).[90] Hier ist der Einbruch der Intensität und damit auch der Quantenausbeute, bei einer CBP-Matrix ausgeprägter als bei 4, 4', 4''-tris(N-carbazolyl) triphenylamine (Abk. TCTA). Dies wird den geringeren Unterschieden der HOMO- und LUMO-Niveaus bei Ir(ppy)₃:CBP zugeschrieben. Dabei sind die Exzitonen hier nicht besonders stark an den Emitter gebunden, sodass TTA auf der Matrix großen Einfluss besitzt. Dieser Effekt ist jedoch besonders bei geringen Dotierkonzentrationen ausgeprägt und verliert mit ansteigender Farbstoffdichte zunehmend an Bedeutung. Dies wird durch den verbesserten Dexter-Transfer auf den Emitter argumentiert. Im Fall von Ir(ppy)₃:TCTA hingegen sind die Exzitonen wesentlich stärker an den Emitter gebunden. Aufgrund der deutlich niedrigeren LUMO-Niveaus des Farbstoffs (verglichen mit der Matrix) findet hier Elektronentransport maßgeblich auf dem Emitter statt. Folglich werden Exzitonen hauptsächlich auf Ir(ppy)₃ gebildet. Baldo *et. al* folgend, lässt sich somit TTA nahezu ausschließen.[83] Der Verlust wird in diesen Bauteilen der Triplett-Polaron-Auslöschung zugeschrieben.

Weiterhin herrscht Uneinigkeit über den Mechanismus mit dem TTA auftritt. Staroske *et. al* führten PL-Experimente an PtOEP:CBP Schichten mit unterschiedlichen Konzentrationen der Farbstoffe durch.[91] Sie stellten einen identischen Försterradius (R_F) bei allen Dotierkonzentrationen (0.13–1.8 mol %) fest. Sie schlussfolgern, dass TTA in nur einem lang reichweiten Schritt stattfindet. Reineke *et. al* hingegen fanden genau den gegenteiligen Prozess.[86] Sie verglichen verschiedene Ir(ppy)₃:TCTA Proben und beobachteten, dass bereits 2 nm dicke TCTA-Zwischenschichten TTA stark unterdrücken können. Ihrer Schlussfolgerung nach beruht der Energieverlust auf einem mehrstufigen Diffusionsprozess, welcher in TTA resultiert. Namdas *et. al* liefern hierzu eine mögliche Erklärung.[92] Ihre Untersuchungen an Molekülen mit verschiedenen großen Dendrimeren unterstützen die Beobachtungen

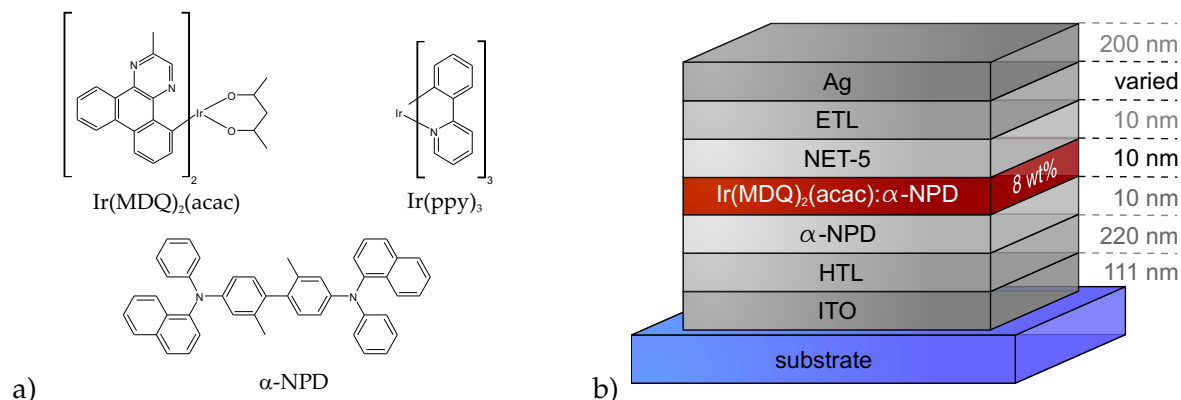


ABBILDUNG 3.1: a) Strukturformeln von $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ und $\alpha\text{-NPD}$. Als Vergleich zum roten Emitter ist hierbei noch $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ gezeigt. Zur besseren Übersicht sind in allen Darstellungen die Wasserstoffatome nicht dargestellt. b) Schichtaufbau der untersuchten OLEDs wobei die Dicken der Elektronentransportschicht von 40–375 nm variiert wurden.

von [86]. So erkennen sie, dass mit der Dendrimergröße der mittlere Abstand zweier Chromophoren ansteigt und die TTA-Rate abnimmt. In ihrer Schlussfolgerung argumentieren sie, dass bei mittleren Abständen der Farbstoffe unterhalb 2.6 nm mehrstufige Prozesse dominieren, während größere Entfernungen mit einem einzelnen Energieaustausch realisiert werden.

Die Simulationen von van Eersel *et. al* widersprechen hingegen den oben genannten Forschungen, welche auf TTA schließen.[93] Die Autoren studierten die Anteile der verschiedenen Verlustkanäle für die zwei EML-Konfigurationen $\text{Ir}(\text{ppy})_3\text{:CBP}$ und PtOEP:CBP in OLEDs mittels kinetischen Monte Carlo Berechnungen. Mit der erfolgreichen Reproduktion der experimentellen Daten von [94] demonstrieren sie die Validität ihrer Simulationen. Sie können dabei die Verluste eindeutig TPQ zuordnen. Der Einfluss von TTA ist hier, entgegen den Deutungen von Baldo *et. al*[83] sowie Staroske *et. al*[91], selbst bei steigenden Stromdichten vernachlässigbar.

3.2 Bestimmung der Verlustmechanismen einer phosphoreszenten OLED

Mit den Untersuchungen dieser Arbeit sollen weitere Kenntnisse über die Ursachen der Effizienzeinbrüche gewonnen werden. Zu Beginn werden die Proben vorgestellt und deren Eignung für die Analyse nach 3.1.1 besprochen. Darauf folgend werden die OLEDs anhand einer bestehenden Messmethode untersucht, um eine Vergleichbarkeit mit in der Literatur bekannten Proben zu gewährleisten. Mit Einführung einer neuen Messmethode zur Bestimmung der Verlustmechanismen sowie deren Anwendung werden wichtige Informationen über dieses System gewonnen. Die in Abschnitt 3.1.2 vorgestellten Publikationen ermöglichen im Anschluss eine differenzierte Deutung der Ergebnisse.

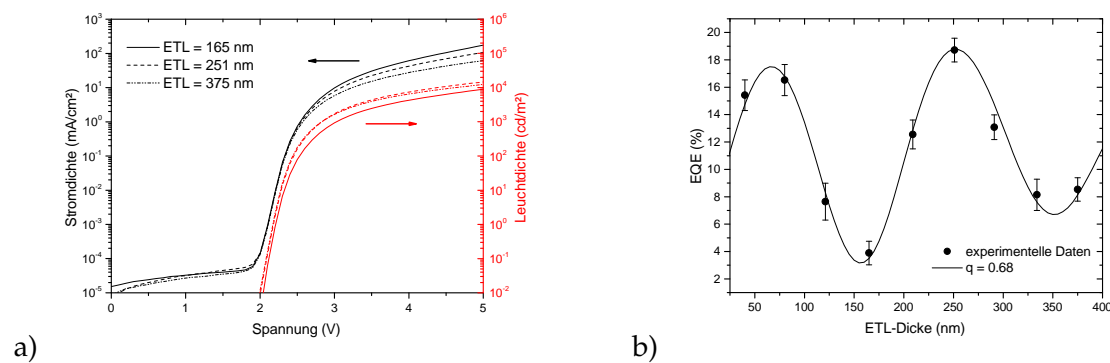


ABBILDUNG 3.2: a) Auftragung der Stromdichte (schwarz, links) sowie der Leuchtdichte (rot, rechts) gegen die angelegte Spannung. Um den geringen Einfluss der ETL zu unterstreichen sind hier die Messwerte für drei Proben gezeigt. b) Bestimmung der internen Quanteneffizienz dieser Probenserie aus der Schichtdickenvariation der ETL. Die gezeigten Werte sind in einer kalibrierten Ulbricht-Kugel, bei $j = 1 \text{ mA/cm}^2$, gemessen worden.[95]

3.2.1 Materialien, Architektur und Eignung der Proben

Im Zentrum dieser Untersuchungen steht das rote phosphoreszente Farbstoffmolekül Bis(2-methyldibenzo[f,h]quinoxaline)(acetylacetonate) iridium(III) (Abk. $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$). Im Gegensatz zu dem grünen Emitter $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, welcher drei identische Liganden besitzt, besteht hier eine C2-Symmetrie. Dieses Molekül kann somit um die C2-Achse, hier in entlang des acac-Liganden ausgerichtet, um 180° gedreht werden und wieder mit der alten Position überlagern. Die Übergangsdipolmomente befinden sich auf den beiden MDQ-Liganden.[77] Wird $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ zusammen mit dem Matrixmaterial *N, N'*-Bis(naphthalen-1-yl)-*N, N'*-bis(phenyl)-2, 2'-dimethylbenzidine (Abk. α -NPD) sublimiert, so ergibt sich ein Anisotropiefaktor $\Theta = 0.26$. [53] Die Strukturzeichnungen beider Moleküle sind in Abbildung 3.1a) gezeigt.

Die hier untersuchten Bauteile wurden entsprechend Abschnitt 2.3 hergestellt.[72] Um identische Zusammensetzungen und Dicken der organischen Schichten zu gewährleisten, wurden alle Proben in einem Prozessschritt, ohne Bruch des Vakuums, prozessiert. Die unterschiedlichen Dicken der ETL sind über Masken realisiert worden. Die Einzelschichten sind in Abbildung 3.1b) dargestellt. Die Emissionszone besteht aus der bereits genannten Materialkombination $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac}):\alpha$ -NPD, wobei die Dotierkonzentration des Emitters bei 8 wt.% liegt. Dies ist innerhalb des üblichen Rahmens phosphoreszenter Ir-Moleküle.[96–98] Umgeben ist die EML von den elektronen- und lochblockenden Materialien α -NPD und NET-5 respektive. Letzteres wird von der Firma Novaled als ETL/HBL vertrieben, die Molekülstruktur wird dabei nicht bekannt gegeben. Weiterhin wurden hier leitungsdotierte Transportschichten verwendet. Auch ihre Zusammensetzung ist dem Autor nicht bekannt. Typischerweise bestehen diese jedoch aus einem Matrixmaterial, dessen Energieniveaus möglichst nahe an den angrenzenden Materialien liegen.[31, 99] Als Dotierstoffe für Lochleiter werden hier oft Metalloxide, wie z. B. WO_3 , V_2O_5 oder MoO_3 , verwendet. In Elektronenleitern sind meist Alkalisalze, wie z. B. Cs_2CO_3 oder Cs_3PO_4 , eingesetzt.[100]

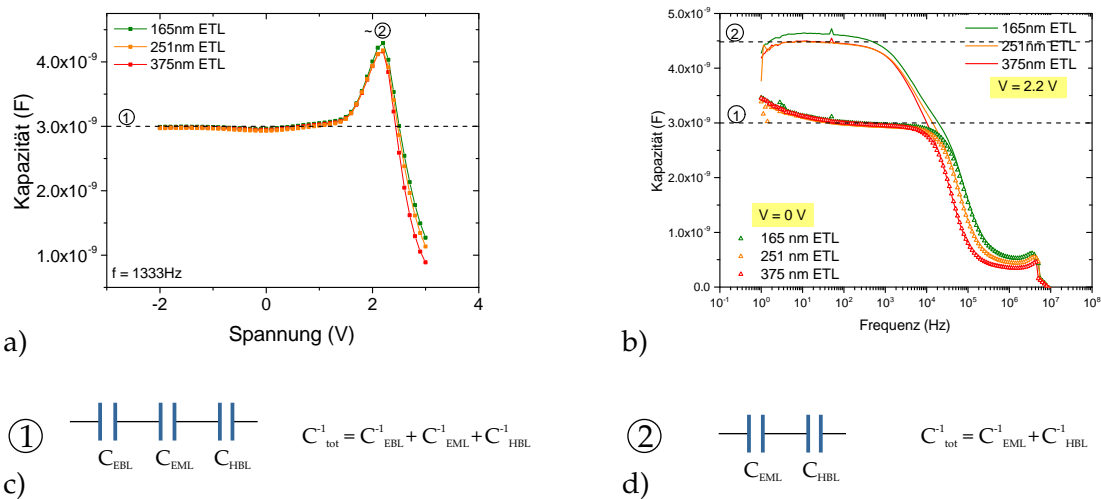


ABBILDUNG 3.3: Darstellung der Kapazität aufgetragen gegen die a) Spannung und b) Frequenz an OLEDs unterschiedlicher Schichtdicke. Die gestrichelten Linien entsprechen den errechneten Kapazitäten c) und d), wenn nur die undotierten Organiken betrachtet werden. Die hier dargestellten Ergebnisse sind aus den Zusatzinformation (engl. supporting information) von [79] entnommen.

Die Elektroden bestehen hier aus einer reflektierenden Silberschicht sowie einer halbtransparenten ITO-Schicht. Die Emission der Proben wird also über das Substrat ausgekoppelt.

Über unterschiedlich dicke Elektronentransportschichten wird der Emitterabstand zur Kathode variiert. Nach Abschnitt 2.2.3 ändert sich hierdurch auch der Purcell-Faktor F , wodurch Informationen über die intrinsischen Zerfälle gewonnen werden können. Schmidt *et. al* bestimmten somit $\eta_{\text{int}} = 0.68 \pm 0.02$, $\tau_0 = 1.37 \pm 0.03 \mu\text{s}$, $\Gamma_r = 5.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ und $\Gamma_{\text{nr}} = 2.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ für diese Probenreihe (vergl. Abbildung 3.2b)).[95, 101]

In Abbildung 3.2a) sind Strom-Spannungsverläufe sowie die entsprechende Leuchtdichte für drei exemplarische ETL-Dicken dargestellt. Man erkennt hier sehr deutlich, dass die Injektion der Ladungsträger aller drei Proben bei der gleichen Spannung (ca. 2.2 V) beginnt. Auch die Stromdichte und die Leuchtdichte bei größeren angelegten Spannungen liegen sehr nahe beieinander. Die Dicke der leitungsdotierten Transportschichten scheint somit keinen nennenswerten Einfluss zu besitzen. Um absolut sicherzugehen, wurden Impedanzmessungen an diesen Proben durchgeführt. Die Kapazitäts-Spannungsmessungen (engl. capacitance-voltage, Abk. CV) in Abbildung 3.3a) zeigen ein konstantes Niveau bei Spannungswerten zwischen -2 und 1.5 V . Jenseits 1.5 V steigt die Kapazität der Proben an, bis sie bei 2.2 V ihren Höhepunkt erreicht und anschließend stark abfällt. Bei Betrachtung der Kapazität gegen die Frequenz der Schwingungen (engl. capacitance-frequency, Abk. CF), um 0 V und 2.2 V , lassen sich auch hier konstante Niveaus beobachten (vergl. Abbildung 3.3b)). Wird für die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 3$ und für die Schichtdicken 20 und 30 nm veranschlagt, so resultieren die Kapazitäten dieser beiden Niveaus. Im Detail bedeutet dies, dass die elektrischen Eigenschaften vor Injektion der Ladungsträger maßgeblich von den undotierten organischen Schichten HBL, EML und EBL bestimmt werden.

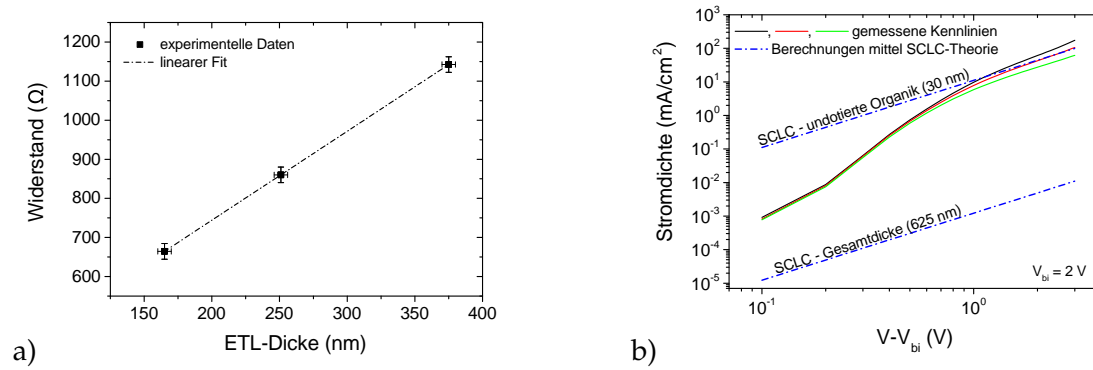


ABBILDUNG 3.4: a) Auftragung der elektrischen Widerstände, gewonnen aus den den CF-Messungen, gegen die Dicke der Elektronentransportschicht. Der lineare Verlauf zeugt von einem ohmschen Verhalten der Injektionsschichten. b) Doppelt logarithmische Darstellung der Kennlinien. Bei Spannungen über 3 V zeigen stimmen die Messungen sehr gut mit den SCLC-Berechnungen überein. Beide Graphen sind aus den Zusatzinformationen von [79] entnommen.

Die größere der beiden Kapazitäten wird hierbei vermutlich durch EML und HBL definiert (siehe Abbildung 3.3c-d)). So werden in ähnlichen OLEDs Löcher bereits vor den Elektronen injiziert. Auf diese Proben angewandt bedeutet dies, dass die EBL bereits mit Löchern bevölkert ist und in der Kapazität kaum noch in Erscheinung tritt. Weiterhin kann mit der CF-Messung um 0 V überprüft werden, ob die Transportschichten ein ohmsches Verhalten an den Tag legen. Dazu wird der dielektrische Verlust berechnet und die Frequenz bei der dieser Maximal ist extrahiert. Mit dem Ansatz von Debye[102] lässt sich ein Zusammenhang zwischen dieser sogenannten Relaxationsfrequenz und dem Widerstand R herstellen.

$$\frac{1}{2\pi f_r} = RC_{\text{geo}} \quad (3.14)$$

Als geometrische Kapazität wird das Plateau, d. h. die Gesamtkapazität aus EBL, EML und HBL, in Abbildung 3.3a) gewählt. Der resultierende Wert setzt sich offensichtlich aus den metallischen Kontakten und den beiden Transportschichten zusammen. Mit der Auftragung in Abbildung 3.4a) zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen R und der ETL-Dicke. Damit sind prinzipiell die in Abschnitt 3.1.1 genannten Bedingungen für raumladungs begrenzte Ströme gegeben. Um sicherzugehen, wird in Abbildung 3.4b) die Stromdichte doppelt logarithmisch gegen die korrigierte Spannung aufgetragen. Zum Vergleich wird der Stromverlauf einer $d = 30$ nm dicken organischen Schichten mit

$$j_{\text{SCLC}} = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{V - V_{\text{bi}}}{d^3} \quad (3.15)$$

berechnet.[88] $V_{\text{bi}} = 2$ V entspricht dabei der in 2.2.1 beschriebenen Diffusionsspannung. Die Mobilität wird in Anlehnung an [103] zu $\mu = 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ gewählt. Die Dielektrizitätskonstante ε ist hier abermals mit 3 angenähert. Es ist hierbei anzumerken, dass Gleichung 3.15 streng genommen für fallenfremde Organiken gilt. Diese Beschreibung ist jedoch auch gültig, wenn die Fallenzustände vollständig gefüllt sind und damit den Ladungstransport nicht

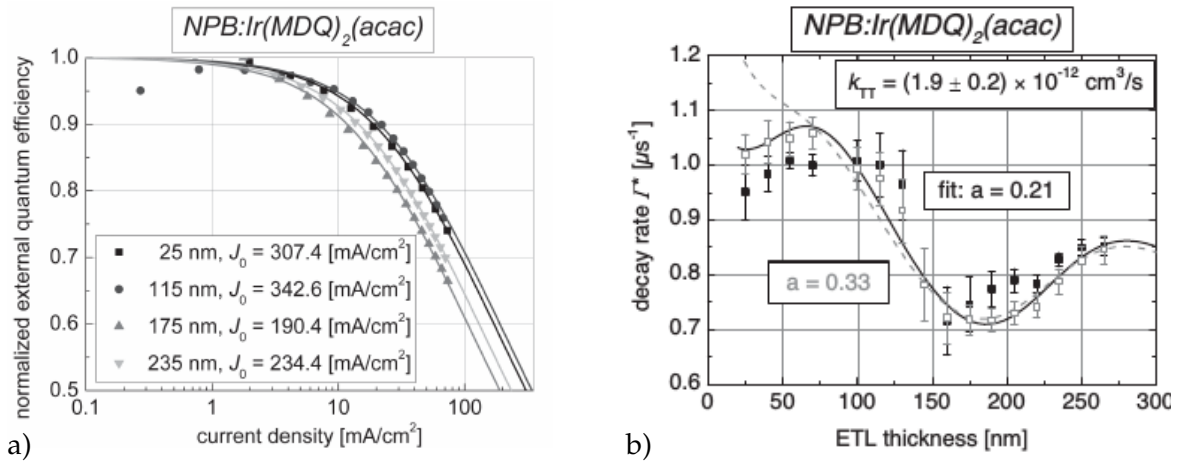


ABBILDUNG 3.5: a) Analyse der Abnahme der Quanteneffizienz bei hohen Stromdichten mit Hilfe von [83]. Eine Variation der ETL-Dicke ergibt unterschiedliche Werte für die kritische Stromdichte j_0 . b) Auftragung der inversen Lebenszeit gegen die ETL-Dicke. Die offenen Symbole wurden direkt in EL-Experimenten gemessen, die geschlossenen Symbole basieren auf Berechnungen auf Basis von j_0 . Die beiden Fits, durchgezogene und gestrichelte Linien, entsprechen einer anisotropen und isotropen Orientierung des Übergangsdipolmoments respektive.[85]

mehr behindern. In diesen OLEDs muss von letzterem ausgegangen werden. Tatsächlich lassen sich die gemessenen Daten bei hohen Spannungen sehr gut mit den Berechnungen vergleichen. Damit können die Formeln 3.11 und 3.13 ohne Bedenken für die Auswertung herangezogen werden.

In Anlehnung an Baldo *et. al*[83] gilt es auch, die Bindung der Triplettexzitonen an den Emitter zu betrachten. Mit den Energieniveaus der Triplets $T_1(\alpha\text{-NPD}) = 2.29$ eV[104] und $T_1(\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})) = 2.10$ eV[105] herrscht hier ein Unterschied von $\Delta G = -0.19$ eV. Ein Übergang der Triplets auf Matrixmoleküle ist somit theoretisch denkbar. Jedoch besitzt Ir(MDQ)₂(acac) im Vergleich zu PtOEP eine vielfach kleinere Lebenszeit, womit die Chance für solch einen Übergang sinkt. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass Triplettexzitonen innerhalb ihrer Lebenszeit stark an den Emitter gebunden sind. Damit ist eine Auswertung mit Hilfe der Gleichungen 3.4 und 3.6 ebenso gültig.

3.2.2 Analyse der externen Quanteneffizienz

Die Betrachtung dieser Proben, im speziellen der Matrix/Emitter-Kombination, ist für die Effizienzanalyse besonders vorteilhaft. So erlaubt die große Verbreitung von Ir(MDQ)₂(acac) als roter phosphoreszenter Emitter einen Vergleich mit bereits publizierten Untersuchungen.[99, 106, 107] Hervorzuheben ist hier die Arbeit von Murawski *et. al*.[85] Diese untersuchen den Einfluss der Mikrokavität und der Orientierung des Übergangsdipolmoments auf den Effizienzverlust in organischen Leuchtdioden, unter anderem auch an Bauteilen mit *N, N'*-bi(naphthalene-1-yl)-*N, N'*-bi(phenyl)-benzidine (Abk. NPB) als Matrix, dotiert mit Ir(MDQ)₂(acac) als Emitter. Die Materialeigenschaften von NPB und α -NPD unterscheiden

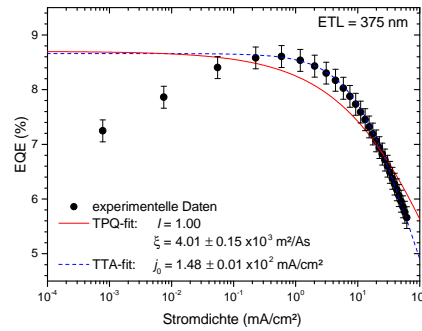


ABBILDUNG 3.6: Externe Quanteneffizienz η_{ext} als Funktion der angelegten Stromdichte (schwarze Punkte). In Übereinstimmung mit [85] werden nur Datenpunkte für $j > 10^{-1} \text{ mA/cm}^2$ betrachtet. Als $\eta_{\text{ext},0}$ wird der Maximalwert bei $j = 5.9 \times 10^{-1} \text{ mA/cm}^2$ herangezogen. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe der Gleichungen 3.4 und 3.11 für TTA und TPQ respektive.

sich dabei nur unwesentlich, weshalb die Wahl des Matrixmaterials keinen nennenswerten Unterschied ergeben sollte.[108, 109] Unterstützt wird diese Behauptung durch die nahezu identischen Werte für Γ_r und Γ_{nr} , bei 10 wt.% Ir(MDQ)₂(acac):NPB, welche in dieser Veröffentlichung, bestimmt werden.

Zur Bestimmung der Effizienz verwenden Murawski *et. al* die in Gleichung 3.4 gewonnene Formulierung. Die Ergebnisse dieser Betrachtung sind in Abbildung 3.5 dargestellt. So weisen die untersuchten Proben bei unterschiedlicher ETL-Dicke eine Variation der kritischen Stromdichte j_0 auf (vergl. Gleichung 3.5). Ein Vergleich direkt in EL-Experimenten gemessener Lebenszeiten mit Berechnung anhand von j_0 weisen eine gute Übereinstimmung auf (siehe offene respektive geschlossene Symbole in Abbildung 3.5b)). Der Zusammenhang mit der Orientierung des Dipolmoments wird dabei ersichtlich, wenn diese Daten mit Hilfe von optischen Simulationen angenähert werden. Unterschiede zwischen einer isotropen und anisotropen Verteilung offenbaren sich dabei vor allem bei geringen Emitterabständen zur Kathode. Aus diesen Berechnungen ergibt sich eine konstante TTA-Rate $\Gamma_{\text{TTA}} = (1.9 \pm 0.2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$. Dies bedeutet, dass die Verlustrate maßgeblich durch die Matrix/Emitter-Konzentration bestimmt wird. Jedoch fokussieren sich Murawski *et. al* ausschließlich auf Triplett-Triplett-Annihilation und vernachlässigen weitere Verlustkanäle vollständig.

Auf diesen Erkenntnissen aufbauend, sollen die hier untersuchten Proben ebenfalls mit dieser Methode betrachtet werden. In Abbildung 3.6 ist die externe Quanteneffizienz einer Probe mit $d_{\text{ETL}} = 375 \text{ nm}$ gegen die Stromdichte aufgetragen. Die untersuchte OLED ist Bestandteil der in Abschnitt 3.2.1 vorgestellten Probenserie. Die Daten stammen aus einer kalibrierten Ulbricht-Kugel und beschreiben das Verhältnis aus Leuchtdichte und angelegter Stromdichte. Die Fehlerbalken entsprechen einer oberen Abschätzung des Absolutfehlers von 0.2 %. Unter der Annahme, dass die Effizienzverluste lediglich auf TTA basieren, werden die Daten anhand von Gleichung 3.6 angefitet. Als $\eta_{\text{ext},0}$ wird der Maximalwert,

gemessen bei $j = 5.9 \times 10^{-1} \text{ mA/cm}^2$, herangezogen. Der Anstieg von η_{ext} bei Stromdichten bis $j = 1 \times 10^{-1} \text{ mA/cm}^2$ wird hierbei nicht betrachtet. Dieser beruht vermutlich auf einem Ladungsträgerungleichgewicht zu Beginn der Ladungsträgerinjektion, da α -NPD eine höhere Loch- als Elektronenmobilität aufweist.[110] Tatsächlich beschreiben Meerheim *et. al* den Ladungstransport als lochdominiert, wobei sich Elektronen maßgeblich auf den Farbstoffmolekülen bewegen.[111] Der TTA-Fit nach Gleichung 3.4 zeigt eine außerordentlich gute Beschreibung der experimentellen Daten. Die kritische Stromdichte, welche hier der einzige Fit-Parameter ist, ergibt sich $j_0 = 148 \pm 1 \text{ mA/cm}^2$. Dies liegt am unteren Rand des in [85] präsentierten Bereichs. Mit einer geringeren Ir(MDQ)₂(acac)-Konzentration der hier untersuchten Bauteile ist eine niedrigere TTA-Wahrscheinlichkeit jedoch denkbar. Eine gewisse Vergleichbarkeit scheint daher definitiv gewährleistet zu sein. Zusätzlich wird geprüft, ob sich TPQ ebenfalls zur Beschreibung der Effizienzeinbuße eignet. Hierzu kann Gleichung 3.11, vereinfacht durch $\xi = CT_{\text{TPQ}}$, angewandt werden. Die Lebenszeit wird mit Hilfe der PL-Experimente bestimmt. In späteren Untersuchungen zeigt der Mott-Gourney-Spezialfall $l = 1$ die beste Übereinstimmung. In diesem Zusammenhang bedeutet dies, dass alle Fallenzustände gefüllt sind und somit keine nennenswerte Rolle in der SCLC-Theorie spielen.[88] Der TPQ-Fit weist hier folglich ebenso nur noch einen Parameter ξ auf. Allerdings ist hier eine große Abweichung der experimentellen Daten zu erkennen, wodurch ein Einfluss von Triplett-Polaron-Auslöschung auf die externe Quanteneffizienz ausgeschlossen werden kann. Der Fokus von Murawski *et. al* auf TTA ist daher verständlich.

Bemerkenswert ist jedoch, dass diese Betrachtungen sich stets auf Stromdichten jenseits von 10^{-1} mA/cm^2 konzentrieren, geringere Werte jedoch vernachlässigen. Wie bereits beschrieben, wird der Anstieg hier einem anfänglichen Anwachsen der Ladungsträgerbalance zugeschrieben. Auch in Abbildung 3.5a) ist ein solches Verhalten bei niedrigen Stromdichten angedeutet. Dies bedeutet jedoch auch, dass sich sowohl γ als auch η_{eff} im elektrischen Betrieb ändern. Die Aussagekraft von Gleichung 3.4 und 3.11 kann daher für diese beiden Probenreihen angezweifelt werden.

3.2.3 Kombinierte Anregung zu Elektro- und Photolumineszenz

Giebink *et. al* stellen eine alternative Messmethode vor.[94] Sie ist eine Kombination aus Elektro- und Photolumineszenz, wobei die Anregung zu Photolumineszenz lediglich als kleinere Störung der Gesamtexzitonenpopulation betrachtet wird. Im Detail wird das Bauteil mit einem elektrischen Rechteckpuls angeregt. Nach Einstellung eines Gleichgewichtszustands wird zusätzlich ein Laserpuls eingestrahlt. Die Bestimmung der Lebenszeit erfolgt an dem Abklingverhalten der Photolumineszenz. Abbildung 3.7a) zeigt eine Aufnahme der Lumineszenz sowie, mit gestrichelten Linien angedeutet, Spannungs- und Laser-Puls. Entsprechend der RC -Zeit des Bauteils ist die Reaktion auf den Spannungspuls zeitverzögert. Zu Veranschaulichung ist hier ein $50 \mu\text{s}$ langer elektrischer Puls gezeigt. Im Experiment ist die Pulslänge hingegen auf $25 \mu\text{s}$ reduziert, um Alterungseffekt zu verhindern. In diesem Zusammenhang gilt es auch zu erwähnen, dass trotz der teils hohen Stromdichten kein

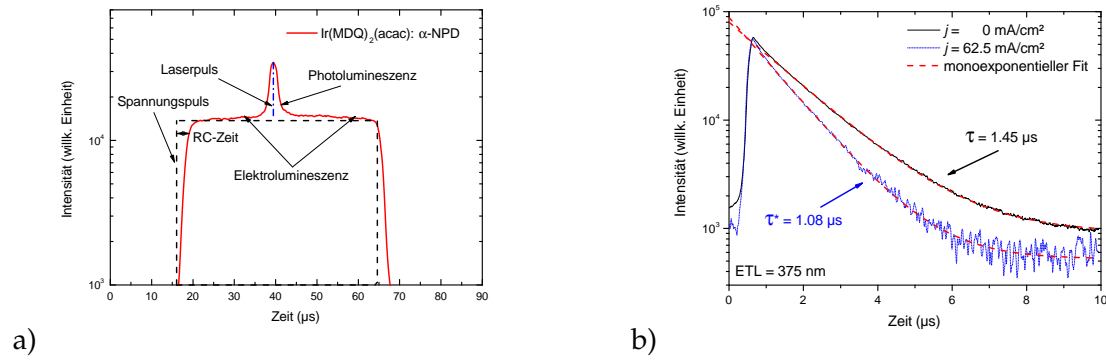


ABBILDUNG 3.7: a) Exemplarische Illustration des Pulsverlaufs an einer OLED mit Ir(MDQ)₂(acac):α-NPD. Die gestrichelte schwarze Linie zeigt den angelegten elektrischen Puls, zur Verdeutlichung hier mit 50 μs Pulslänge. Der Laserpuls wird blau gestrichelt angedeutet. Die Antwort der OLED, in Form von Lumineszenz, wird als rote Linie dargestellt. b) Auswertung der Photolumineszenz einer OLED mit und ohne angelegter Spannung. Die Lebenszeit nimmt hier aufgrund von Verlusten bei hohen Stromdichten stark ab.

Bauteil gealtert ist. Dies wurde durch UIL-Kennlinien und PL-Experimente vor und nach den Messungen (hier nicht gezeigt) bestätigt.

Weiterhin ist es von entscheidender Bedeutung, dass die Laseranregung nicht zu groß ist und so allein hierdurch bimolekulare Annihilation auftritt. Die Absorption kann dabei mit dem LAMBERT-BEERSCHEN Gesetz abgeschätzt werden. Als oberes Limit für $n_{\text{ex,PL}}$ wird daher

$$n_{\text{ex,PL}} = \frac{E_{\text{PL}}/E_{\text{Ph}}}{Ad} (1 - e^{-\alpha d}) \quad (3.16)$$

verwendet. Die maximale Laserenergie nach Abzug von Verlusten bedingt durch Kollimatorlinsen oder ähnlichem entspricht hier $E_{\text{PL}} = 1 \text{ μJ}$. E_{Ph} beschreibt die Energie eines Photons mit der Wellenlänge 337.1 nm. Die aktive Fläche eines Bauteils ist $A = 4 \text{ mm}^2$ und die Dicke der Emissionszone $d = 10 \text{ nm}$. Der Absorptionskoeffizient von α-NPD bei oben genannter Wellenlänge ist $\alpha = 1.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. [112]. Zusammen ergibt dies eine maximale Exzitonendichte von $n_{\text{ex,PL}} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Reineke *et. al* konnten bereits bei solchen Werten Andeutungen von TTA beobachten [84]. Allerdings handelte es sich hier um andere Emittier, sodass sich keine eindeutigen Rückschlüsse auf diese Proben ziehen lassen. Die monoexponentiellen Verläufe aller Untersuchungen schließen TTA durch zu starke PL-Anregung jedoch aus. [94] Zum Vergleich wird die Anzahl an elektrisch erzeugter Exzitonen gegenübergestellt. Im Gleichgewichtszustand muss gelten $\frac{dn_{\text{ex,EL}}}{dt} = 0$. In Abwesenheit von TTA und TPQ gilt somit

$$\frac{dn_{\text{ex,EL}}}{dt} = \frac{-n_{\text{ex,EL}}}{\tau} + \frac{j}{ed} \Rightarrow n_{\text{ex,EL}} = \frac{j\tau}{ed}. \quad (3.17)$$

Mit einer 10 nm-dicken Emissionszone, einer Lebenszeit von $\tau \sim 10^{-6} \text{ s}$, der elektrischen Ladung $e \sim 10^{-19} \text{ C}$ und Stromdichten bis zu 100 mA/cm^2 lässt sich $n_{\text{ex,EL}} = 10^{16} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bestimmen.

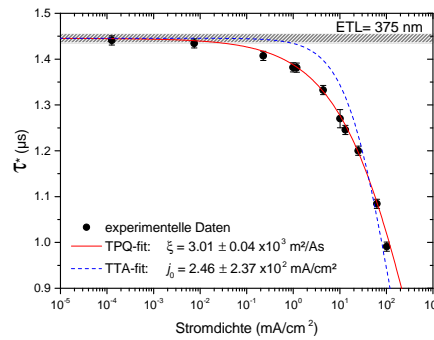


ABBILDUNG 3.8: Experimentell bestimmte Lebenszeit als Funktion der angelegten Stromdichte. Die reine PL-Lebenszeit (ohne angelegte Spannung) wird in dieser Auftragung mit einem schraffierten Balken dargestellt. Die Breite des Balkens entspricht dem Fehlerbereich der Messung. Als Fits wurden die Gleichungen 3.6 und 3.13 gewählt. Der Fitparameter ξ ist die Abkürzung von CT_{TPQ} .

Somit kann die Kombination aus Elektro- und Photolumineszenz bei dieser Probenserie angewandt werden. Abbildung 3.7b) zeigt das Abklingen der Photolumineszenz mit und ohne elektrischem Puls. Hier ist eindeutig zu erkennen, dass die Intensität bei $j = 62.5 \text{ mA/cm}^2$ wesentlich schneller abnimmt. Die Lebenszeiten werden über monoexponentielle Fits gewonnen und bestätigen dieses Bild. $\tau = 1.45 \text{ } \mu\text{s}$ beschreibt hier die Lebenszeit in Abwesenheit von außerordentlichen Verlustmechanismen wie z. B. TTA und TPQ. Nach der in Abschnitt 3.1.1 gewählten Nomenklatur wird die modifizierte Lebenszeit durch $\tau^* = 1.08 \text{ } \mu\text{s}$ angegeben. Durch Wiederholung dieser Analyse bei unterschiedlichen angelegten Spannungen ergibt sich Abbildung 3.8. Hier ist die durch außerordentliche Verlustmechanismen modifizierte Lebenszeit τ^* gegen die Stromdichte aufgetragen. Der schraffierte Balken zeigt die Lebenszeit des PL-Experiments, d. h. bei einer Stromdichte $j = 0 \text{ mA/cm}^2$. Die Breite gibt den Fehlerbereich wieder. Die beiden Fits basieren auf den Gleichungen 3.6 und 3.13. Besonders eklatant ist hier die mangelhafte Beschreibung des Verlaufs durch TTA. TPQ hingegen ist jedoch hervorragend geeignet, die Daten über den vollständigen Messbereich zu beschreiben. Dieses Ergebnis zeigt sich bei allen hier untersuchten Proben (siehe Anhang 2). In diesem Zusammenhang sei nochmals auf oben genannte Mott-Gourney-Relation verwiesen. Die Fixierung auf $l = 1$ liefert bei allen untersuchten Proben das beste Resultat. Obwohl die Fehlergrößen diese Einschätzungen zunächst zu bestätigen scheinen, sollen diese hier nicht thematisiert werden. In Abschnitt 3.3.5 soll genauer auf die Relevanz der hier betrachteten Fehler eingegangen werden.

3.2.4 Bewertung und Erklärung der widersprüchlichen Resultate

Die Aussagen der elektrisch aufgenommenen EQE und der Kombination aus Elektro- und Photolumineszenz (vergl. Abschnitt 3.2.2 und 3.2.3) könnten sich dabei nicht stärker widersprechen. So liefern beide Analysen eine vollständige Erklärung des Effizienzverlustes, d. h. keinerlei Abweichung zu den Messdaten. Der Anstieg der externen Quanteneffizienz bei

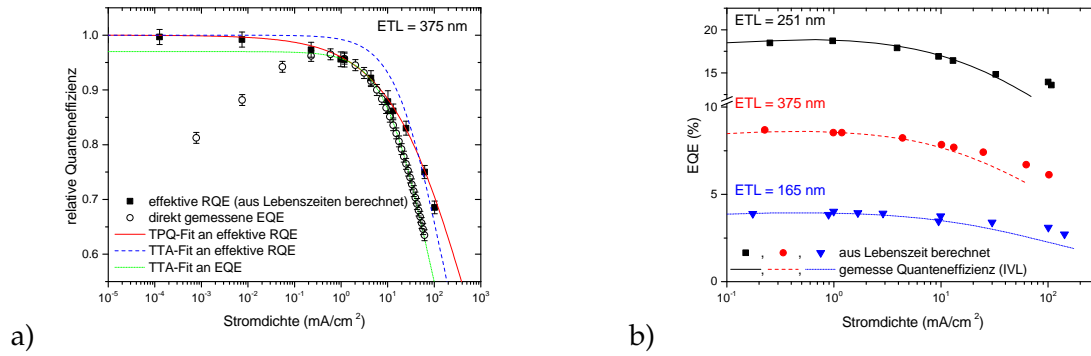


ABBILDUNG 3.9: a) Gegenüberstellung der relativen Quanteneffizienz (gefüllte Quadrate) und der normalisierten externen Quanteneffizienz. Die durchgezogene rote und gestrichelte blaue Linie sind die in Abbildung 3.8 gezeigten Fits. Der TTA-Fit an die η_{ext} in Abbildung 3.6 gezeigten Daten ist grün gestrichelt dargestellt. b) Vergleich der gemessenen externen Quanteneffizienz (Linien) mit den aus den Lebenszeiten berechneten Werte (Punkte).

geringen Stromdichten wurde zwar bereits als Indiz für einen Einfluss der Ladungsträgerbalance gewertet, eine detaillierte Bewertung steht jedoch noch aus. Hierzu sollen beide Messmethoden direkt miteinander verglichen werden. Dazu wird in Abbildung 3.9a) die relative Quanteneffizienz (engl. relative quantum efficiency, Abk. RQE) $\text{RQE}(j) = \eta_{\text{ext}}(j)/\eta_{\text{ext}}(0)$ gezeigt (ungefüllte Kreise). Bei den schwarz gefüllten Datenpunkten wird abermals die Annahme $\eta_{\text{ext}}(j) \sim \eta_{\text{eff}}(j)$ angewandt, auf die Gültigkeit dieser Aussage wird später eingegangen. Mit Gleichung 2.6 und dem Purcell-Faktor lässt sich die effektive Quanteneffizienz auch als

$$\eta_{\text{eff}}(j) = \frac{F\Gamma_r}{F\Gamma_r + \Gamma_{\text{nr}}^*(j)} = F\Gamma_r\tau^*(j) \quad (3.18)$$

formulieren. Somit kann auch die experimentell gewonnene Lebenszeit τ^* zur Berechnung von $\text{RQE}(j) = \eta_{\text{eff}}(j)/\eta_{\text{eff}}(0)$ herangezogen werden. Da $\eta_{\text{ext},0}$ experimentell nicht zu bestimmen ist, werden beide Daten auf $\text{RQE}(j = 1 \text{ mA/cm}^2)$ angeglichen. Weiterhin sind die beiden TTA-Fits aus Abbildung 3.6 und 3.8, entsprechend modifiziert, eingetragen. Für TPQ wird lediglich der Fit der EL-PL-Analyse (Abbildung 3.8) herangezogen. Bei dieser Betrachtung sind sofort die Abweichungen der beiden Messdaten bei Stromdichten jenseits $j = 10^1 \text{ mA/cm}^2$ ersichtlich. Zur Verdeutlichung ist der Vergleich zwischen experimentell bestimmter (Linien) und aus den Lebenszeiten berechneter (Symbole) Quanteneffizienz in Abbildung 3.9b) nochmals dargestellt. Die drei gezeigten Schichtdicken wurden bereits bei der Betrachtung der Kennlinien sowie dem Nachweis der SCLC-Theorie herangezogen (vergl. Abbildung 3.2 und 3.4). In diesem Bild ist deutlich zu erkennen, dass diese Abweichungen nicht beziehungsweise nur unwesentlich von der ETL-Dicke abhängen. Es muss sich hier folglich um einen Effekt handeln, der nur in den undotierten Organiken auftritt. Betrachtet man die Definition der externen Quanteneffizienz erweitert um den Einfluss elektrischen Betriebs, so ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\eta_{\text{ext}}(j) = \gamma(j)\eta_r\eta_{\text{eff}}(j)\eta_{\text{out}} \quad (3.19)$$

Der Singulett-Triplett-Faktor η_r wird hier lediglich durch die verwendete Matrix/Emitter-Kombination bestimmt. Unter gewissen Umständen ist dieser Parameter temperaturabhängig.[62] Jedoch ist davon auszugehen, dass aufgrund der kurzen Messzeiten von wenigen Sekunden keine nennenswerte Erwärmung des Bauteils stattfindet. Auch eine Änderung von η_{out} kann ausgeschlossen werden, da hier lediglich die geometrische und materialspezifische Zusammensetzung eine Rolle spielt. Zusätzlich zu η_{eff} unterliegt jedoch auch γ einer gewissen Abhängigkeit von der angelegten Spannung. So weisen die Ladungsträgermobilitäten der organischen Materialien einen Einfluss des elektrischen Feldes und der Temperatur auf.[110, 113] Weiterhin wurde bereits der Elektronentransport innerhalb der EML auf die Farbstoffmoleküle zurückgeführt.[111] Abweichungen bei größeren Stromdichten können somit auch als ein Erreichen des Elektronentransportlimits verstanden werden. Eine perfekte Ladungsträgerbalance $\gamma = 1$ lässt sich daher nicht bei allen Anregungsstärken garantieren. Folglich ist die oben getroffene Annahme $\eta_{\text{ext}}(j) \sim \eta_{\text{eff}}(j)$ sowie die Analyse der externen Quanteneffizienz durch Gleichung 3.4 und 3.11 zumindest für diese Proben hin-fällig. Zwar wird diese Vereinfachung hauptsächlich für Stromdichten $j > 1 \text{ mA/cm}^2$ angewandt, ihre Gültigkeit ist jedoch auch bei Beginn der Ladungsträgerinjektion von größter Relevanz. So wird $\eta_{\text{ext},0}$ wie bereits beschrieben bei $j = 6 \times 10^{-1} \text{ mA/cm}^2$, dem Maximalwert, bestimmt. Als Argument wird hier aufgeführt, dass Effizienzverluste erst bei höheren Stromdichten auftreten.[83, 85] In Abbildung 3.9 ist jedoch zu erkennen, dass bei diesen Werten die relative Quanteneffizienz bereits um fast 5 % abgenommen hat. Der wahre Wert für $\eta_{\text{ext},0}$ wird dadurch unterschätzt, was sich wiederum auf die kritische Stromdichte j_0 auswirkt. Im Gegensatz hierzu weist die Auswertung der Lebenszeit keine Abhängigkeit der Ladungsträgerbalance γ auf. Weiterhin erlaubt die Kombination aus Elektro- und Photolumineszenz die Analyse der Effizienzverluste selbst bei geringen Stromdichten.

3.2.5 Einfluss der Mikrokavität einer OLED auf TPQ

Aufgrund der oben genannten Probleme sind auch die Absolutwerte bei Murawski *et. al* höchstwahrscheinlich fehlerbehaftet.[85] Der Zusammenhang zwischen Effizienzverlusten und Mikrokavität in Form einer konstanten TTA-Rate kann hiervon jedoch unabhängig betrachtet werden. Auch bei der hier untersuchten Probenserie variiert die ETL-Dicke um mehrere hundert Nanometer und verändert dadurch die Mikrokavität. Da die Transport-schichten hierbei leitungsdotiert sind und es sich um identische Emissionszonen in allen Bauteilen handelt, kann von vergleichbaren Verlusten ausgegangen werden.

Zur Betrachtung der schichtdickenabhängigen Verluste wird Γ_{TPQ} anhand des Fitparameters ξ bestimmt. Dazu muss die Materialkonstante C aus Gleichung 3.12 berechnet werden. Wie bereits besprochen, liefert der Mott-Gourney-Spezialfall $l = 1$ die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Auch die Dicke der Raumladungszone $d = 30 \text{ nm}$ konnte bereits durch Impedanzmessungen bestätigt werden. Eine experimentelle Bestimmung der Ladungsträgermobilität dieses Bereichs ist jedoch nur schwer zu realisieren. Daher wird die Raumladungszone als eine Mischschicht mit konstanter Mobilität vereinfacht

TABELLE 3.1: Mit den Annahmen von Reineke *et. al* kann der Materialparameter C in Gleichung 3.12 berechnet werden.[84] Damit lässt sich für jede Probe die TPQ-Rate Γ_{TPQ} anhand des Fitparameters ξ bestimmen. Anhand dieser Werte ergibt sich ein arithmetischer Mittelwert von $\bar{\Gamma}_{\text{TPQ}} = (4.09 \pm 0.71) \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$. Hierbei ist anzumerken, dass der Fehler als Standardabweichung des Mittelwerts bestimmt wurde. Die Problematik der Fehler bei den Fitparametern wird in Abschnitt 3.3.5 betrachtet.

ETL (nm)	$\xi (10^3 \text{ m}^2/\text{As})$	$\Gamma_{\text{TPQ}} (10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s})$
40	3.65 ± 0.22	5.34 ± 0.33
80	2.85 ± 0.02	4.17 ± 0.28
121	2.63 ± 0.16	3.85 ± 0.23
165	2.80 ± 0.21	4.10 ± 0.31
209	2.27 ± 0.12	3.32 ± 0.17
251	3.16 ± 0.12	4.63 ± 0.17
291	1.96 ± 0.63	2.87 ± 0.92
334	2.93 ± 0.11	4.29 ± 0.16
375	3.01 ± 0.04	4.22 ± 0.31

und anhand der Messergebnisse in Liu *et. al* mit $\mu = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ angenähert.[110] Bei den restlichen Parametern N_c , N_t und ε_r wird die Herangehensweise von Schwartz *et. al* übernommen. Die Farbstoffkonzentration wird hier als Dichte der Fallenzustände N_t herangezogen. Die Matrixmoleküle hingegen geben die Dichte der am Ladungstransport beteiligten Zustände N_c an. Die relative Permittivität wird als $\varepsilon_r = 3.5$ festgelegt. In Tabelle 3.1 sind die Fitparameter sowie die berechneten TPQ-Raten der einzelnen Proben aufgeführt. Das arithmetische Mittel dieser Raten ergibt $\bar{\Gamma}_{\text{TPQ}} = (4.09 \pm 0.71) \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$, wobei der Fehler aus der Standardabweichung bestimmt wurde. Die Fehlerwerte der Fitparameter/TPQ-Raten sind hier erneut zu vernachlässigen. Ihre genaue Beurteilung erfolgt in Abschnitt 3.3.5.

In Abbildung 3.10 sind die experimentell bestimmten Lebenszeiten (Datenpunkte) gegen die Dicke der Elektronentransportschichten aufgetragen. Um die Effizienzverluste zu verdeutlichen, sind hier die Werte bei vier verschiedenen Stromdichten gezeigt. Dabei fällt auf, dass die Abnahme der Lebenszeiten mit τ_{PL} skaliert. Dies lässt sich am besten mit Hilfe von Gleichung 3.11 erklären. So steigern durch die Mikrokalität verlängerte Lebenszeiten das Ausmaß von TPQ. Dies bedeutet, dass aufgrund der längeren Lebenszeiten eine höhere Wahrscheinlichkeit für diesen Verlustkanal besteht. Der Purcell-Faktor und damit die Mikrokalität spiegelt sich folglich in Abbildung 3.10 wieder. Relativ betrachtet sinkt τ in dem hier gezeigten Rahmen aber stets um den gleichen Anteil, hier ca. 30 %, was durch eine konstante Zerfallsrate Γ_{TPQ} ausgedrückt werden kann. Um dieses Argument zu untermauern, werden die theoretischen Lebenszeiten (Linien), für die betrachteten Stromdichten, mit Gleichung 3.13 berechnet. Als TPQ-Rate wird hier der arithmetische Mittelwert aus Tabelle 3.1 herangezogen. Tatsächlich herrscht hier eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten bei allen Stromdichten. Die Schwankungen bei $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ werden dem hohen Stress, den die Proben erleiden, zugeschrieben. Dabei könnte es sich zum Beispiel um einen Temperaturanstieg oder parasitäre Spannungsverluste an den Kontakten handeln.

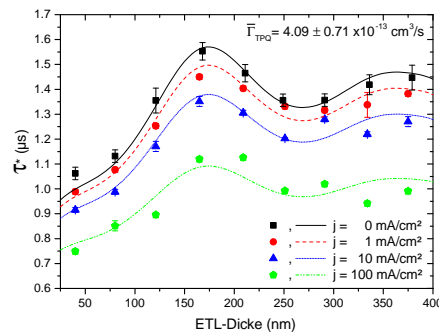


ABBILDUNG 3.10: Darstellung der Exzitonenlebenszeiten gegen die Dicke der Elektronentransportschicht. Die Datenpunkte wurden bei einer Stromdichte von 0, 1, 10 und 100 mA/cm² ermittelt. Weiterhin sind Berechnungen anhand einer konstanten TPQ-Rate gezeigt. Die gute Übereinstimmung bestätigt, dass die Mikrokaivität keinen Einfluss auf die Zerfallsrate wohl aber auf die Absoluten Effizienzverluste hat

All dies bestätigt die von Murawski *et. al* gemachten Beobachtungen, dass die Mikrokaivität einen Einfluss auf die Verluste in OLEDs besitzt.[85] Die relativen Effizienzeinbrüche sind hiervon jedoch unabhängig und lassen sich durch eine konstante Zerfallsrate Γ_{TPQ} beschreiben. Weiterhin verdeutlicht Abbildung 3.10 erneut, dass bereits bei 1 mA/cm² Verluste auftreten können und die Wahl von $\eta_{ext,0}$ entscheidend für die Auswertung sein kann.

3.3 Erweiterung der Untersuchung auf variierte Farbstoffkonzentrationen

In Ergänzung zu den bisher betrachteten OLEDs soll hier der Einfluss der Emissionszone auf die Effizienzverluste untersucht werden. So wird vermutet, dass vor allem die Farbstoffkonzentration, und damit verbunden der mittlere Abstand zweier Farbstoffmoleküle, eine entscheidende Rolle spielt. In extremen Fällen wird dadurch sogar Aggregation und Selbst-Auslöschung von Emissionszentren verursacht.[37]

3.3.1 Probenaufbau und intrinsische Parameter

Zu diesem Zweck werden die in Abbildung 3.11 gezeigten Probenserien untersucht. Als Grundlage dienen die bisher betrachteten OLEDs (vergl. Abbildung 3.1). Damit sind die in Abschnitt 3.2.1 getroffenen Aussagen bezüglich Tauglichkeit und elektrischem Verhalten weiterhin gültig. Lediglich die ITO-Schicht ist hier um wenige nm dicker, was jedoch nur zu einer minimalen Steigerung des geometrischen Widerstands führen sollte. Die bedeutendste Änderung gegenüber den bisher betrachteten Proben wird mit Ir(MDQ)₂(acac)-Konzentrationen von 2 wt.% und 16 wt.% erreicht.

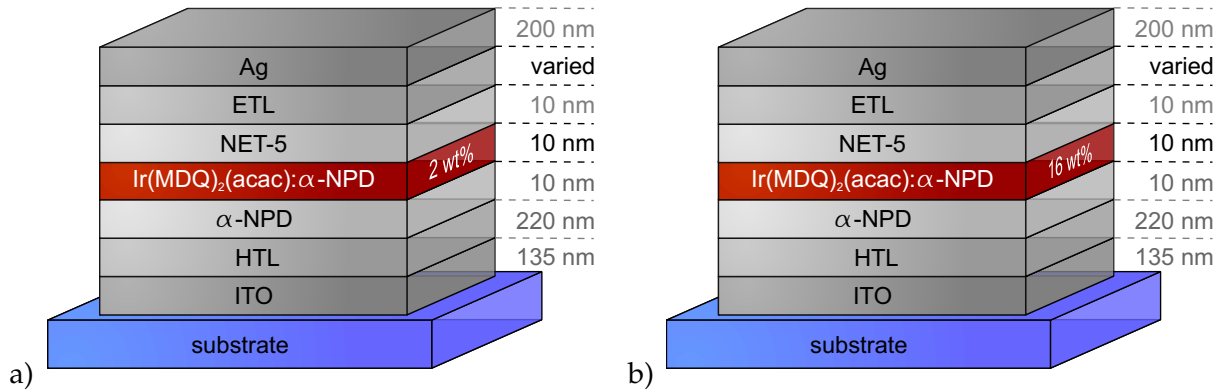


ABBILDUNG 3.11: Illustration der beiden untersuchten OLED-Systeme. Um den Einfluss der Emissionszone auf die Effizienzverluste zu betrachten ist die Farbstoffkonzentration auf a) 2 wt.% und b) 16 wt.% reduziert bzw. erhöht. Zusammen mit einer leicht dickeren ITO-Schicht sind dies die einzigen Änderungen im Vergleich zu Abbildung 3.1.

Da die phosphoreszente Emission stark konzentrationsabhängig ist, müssen die intrinsischen Parameter beider Emissionszonen neu bestimmt werden.[37] Aus diesem Grund wurde jeweils eine 20 nm-dicke Schicht mit 2 wt.% und 16 wt.% Ir(MDQ)₂(acac):α-NPD auf ein Glassubstrat abgeschieden. Die Orientierung der Übergangsdipolmomente wurde mit der in Abschnitt 2.4.1 vorgestellten Methode bestimmt. Die Messdaten, sowie die optischen Simulationen der p-polarisierten Emission zur Bestimmung der Anisotropie, sind in Abbildung 3.12 dargestellt. Mit $\Theta(2 \text{ wt.}\%) = 0.27 \pm 0.01$ und $\Theta(16 \text{ wt.}\%) = 0.26 \pm 0.01$ weisen beide Schichten eine identische Orientierung der Übergangsdipolmomente auf. Auch die zuvor betrachteten Proben mit 8 wt.% Ir(MDQ)₂(acac):α-NPD liefern ein vergleichbares Ergebnis.[101] Die Orientierung des Übergangsdipolmoments ist hier also unabhängig von der Farbstoffkonzentration innerhalb der EML. Dies ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Lampe *et. al.* So hängt die Ausrichtung des Moleküls und damit auch die Orientierung der Übergangsdipolmomente maßgeblich von dem Herstellprozess ab.[53]

Mit dem Wissen um die Anisotropiefaktoren lassen sich nun die intrinsischen Parameter dieser beiden Probenserien bestimmen. Dazu wird die Lebenszeit nach Anregung zu Photolumineszenz mittels zeitaufgelöster Spektroskopie ermittelt. In Abbildung 3.13 sind diese gegen die Dicke der Elektronentransportschicht aufgetragen. Durch Umformung von Gleichung 2.12 folgt

$$\tau = \frac{\tau_0}{F\eta_{\text{int}} + (1 - \eta_{\text{int}})}. \quad (3.20)$$

Anhand von optischen Simulationen (vergl. Abschnitt 2.2.3) lässt sich der Purcell-Faktor F als Funktion der ETL-Dicke berechnen. Die intrinsische Lebenszeit τ_0 und Quanteneffizienz η_{int} bleiben schließlich die einzigen Unbekannten in Gleichung 3.20. Sie werden per Fit an die experimentellen PL-Lebenszeiten bestimmt. Abbildung 3.13 zeigt den berechneten Verlauf (Linie) der Lebenszeit, sowie die verwendeten Fitparameter. Für die Farbstoffkonzentration 2 wt.% folgt hier $\eta_{\text{int}} = 0.56 \pm 0.02$ und $\tau_0 = 1.36 \pm 0.01 \mu\text{s}$. Bei 16 wt.% Ir(MDQ)₂(acac):α-NPD werden per Fit $\eta_{\text{int}} = 0.64 \pm 0.04$ und $\tau_0 = 1.34 \pm 0.01 \mu\text{s}$ ermittelt. Mit

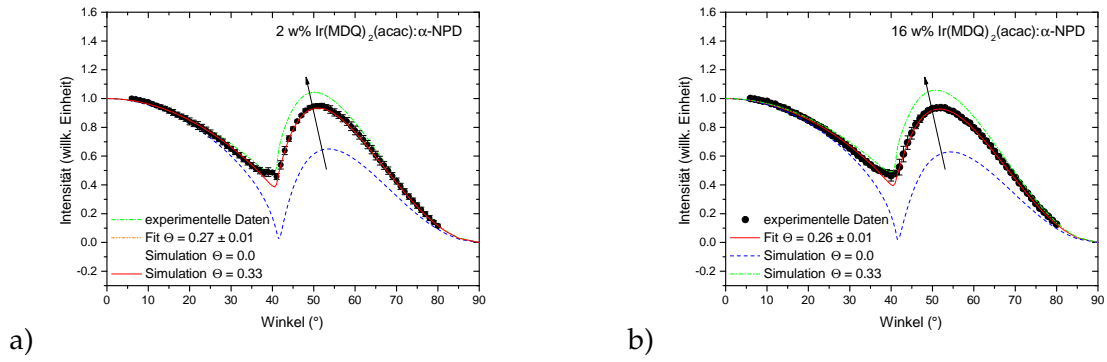


ABBILDUNG 3.12: Bestimmung des Anisotropiefaktors Θ mittels optischer Simulationen nach Abschnitt 2.4.1. Die Orientierung der Übergangsdipolmomente dabei nicht von der Farbstoffkonzentration abhängig (vergl. bei a) 2 wt.% und b) 16 wt.% Ir(MDQ)₂(acac):α-NPD).

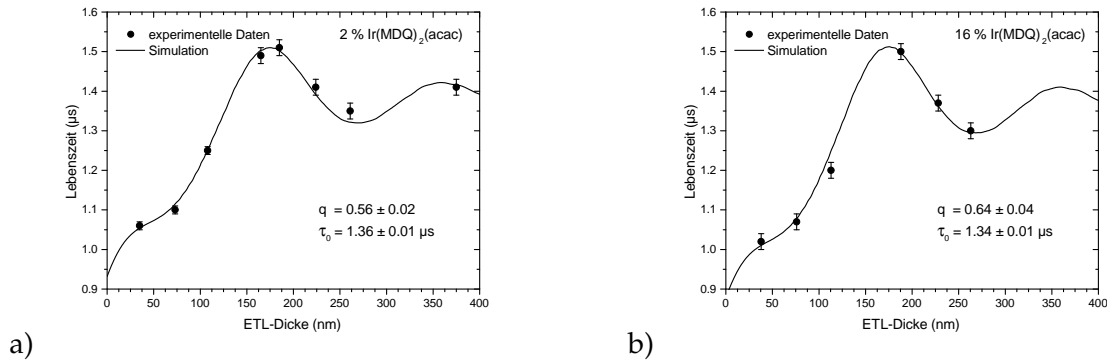


ABBILDUNG 3.13: Auftragung der PL-Lebenszeiten gegen die Dicke der Elektronentransportschicht. Mittels optischer Simulation können so Informationen über die intrinsischen Parameter q , τ_0 , Γ_r sowie Γ_{nr} gewonnen werden.

$\eta_{\text{int}} = 0.68 \pm 0.02$ weist die zuvor betrachtete Probenserie mit 8 wt.% Farbstoffkonzentration den höchsten Wert auf.[95, 101] Dies erscheint zunächst ungewöhnlich, wird für größere Dotierkonzentrationen doch einen Abfall der intrinsischen Quantenausbeute erwartet. Ein ähnliches Verhalten wurde aber bereits bei der Betrachtung des blauen phosphoreszenten Emitters bis[(4, 6-difluorophenyl)pyridinato- N, C^2] (picolinato)iridium(III) (Abk. FIrpic) in CBP beobachtet.[37] Die intrinsische Lebenszeit hingegen bleibt bei allen drei untersuchten Probenserien konstant. Mit diesen Informationen können über die Relationen $\eta_{\text{int}} = \Gamma_r \tau_0$ und Gleichung 2.5 die strahlenden und nichtstrahlenden Zerfallsraten Γ_r und Γ_{nr} , respektive, berechnet werden. Damit folgt für eine Dotierkonzentration von 2 wt.% $\Gamma_r = (4.1 \pm 0.1) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ und $\Gamma_{nr} = (3.2 \pm 0.2) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. 16 wt.% Ir(MDQ)₂(acac):α-NPD resultiert in $\Gamma_r = (4.8 \pm 0.3) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ und $\Gamma_{nr} = (2.7 \pm 0.3) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Die Abweichungen sind jeweils per Größtfehlerabschätzung ermittelt.

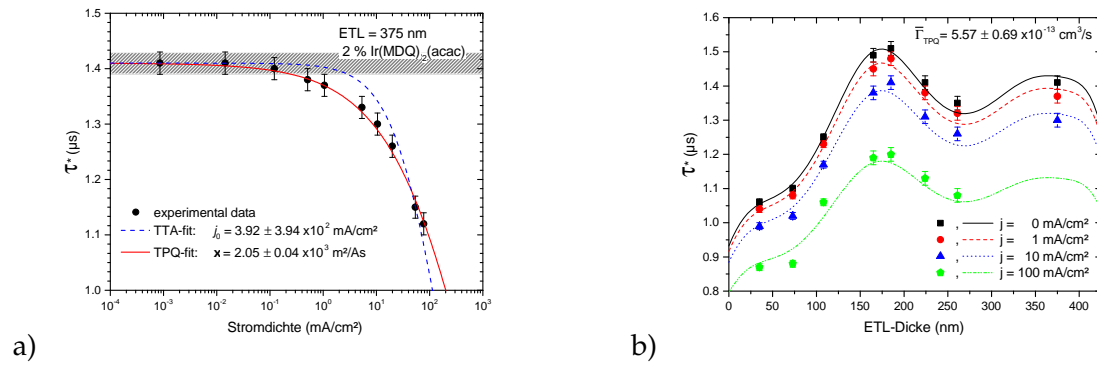


ABBILDUNG 3.14: a) Bestimmung des dominanten Effizienzverlustmechanismus mittels kombinierter Anregung zu Elektro- und Photolumineszenz. Der Fit für TTA und TPQ werden anhand von Gleichung 3.6 bzw. 3.13 vorgenommen. Die Abnahme der gemessenen Lebenszeit ist hier, im Vergleich zu den Proben mit 8 wt.% Ir(MDQ)₂(acac), wesentlich geringer. b) Betrachtung der Lebenszeitabnahme bei verschiedenen Stromdichten und ETL-Dicken. Erneut kann die konstante Zerfallsrate die experimentellen Daten sehr gut beschreiben. Im Vergleich mit 8 wt.% Ir(MDQ)₂(acac): α -NPD ist hier $\bar{\Gamma}_{\text{TPQ}}$ jedoch angestiegen.

3.3.2 EL-PL-Analyse bei Proben mit einer gering-dotierten EML

Mit diesen Daten kann die EL-PL-Analyse für die Proben mit 2 wt.% Ir(MDQ)₂(acac) in α -NPD angewandt werden. Abbildung 3.14a) zeigt erneut die exzitronische Lebenszeit gegen die angelegte Stromdichte aufgetragen. Der Wert bei reiner Photolumineszenz ist hier abermals als schraffierter Balken dargestellt. Der Absolutfehler ist hierbei vergleichbar mit $\Delta\tau_{\text{PL}}(8 \text{ wt.}\%)$ (vergl. Abbildung 3.8), er wirkt lediglich aufgrund der Skalierung größer. Erneut kann der TTA-Fit, nach Gleichung 3.6, die Messdaten nicht beschreiben. Mit Gleichung 3.13 lässt sich die Abnahme der exzitronischen Lebenszeit sehr gut reproduzieren. Somit muss auch hier von Triplett-Polaron-Auslöschung als dominantem Verlustkanal ausgegangen werden. Die Untersuchungen an den Proben mit variierte Dicke der Elektronentransportschicht bestätigen diese Beobachtung (siehe Anhang 1). Besonders hervorzuheben ist, dass die Lebenszeit in dem gleichen Rahmen deutlich weniger Verlust zeigt. Dies äußert sich auch in den Fit-Parametern. So korreliert bei vergleichbaren Schichtdicken ξ jeweils mit der Dotierkonzentration. Auch j_0 , obwohl aufgrund des schlechten Fits nur wenig vertrauenswürdig, nimmt hier deutlich zu.

Analog zu der vorherigen Auswertung lässt sich hier anhand der Definition von C (vergl. Gleichung 3.12) die TPQ-Rate für jede Probe bestimmen. Hierbei ändert sich lediglich N_c sowie N_t entsprechend der Dotierkonzentration. Die restlichen Parameter werden bei der Abschätzung von C beibehalten. Tabelle 3.2 zeigt die Fitparameter ξ sowie die errechneten Ratenkonstanten Γ_{TPQ} für die verschiedenen ETL-Dicken. Das arithmetische Mittel sowie dessen Standardabweichung dieser Werte ergibt $\bar{\Gamma}_{\text{TPQ}} = (5.57 \pm 0.69) \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$. Auf den ersten Blick ist dies verblüffend, ist dieser Wert doch deutlich größer als bei 8 wt.% Farbstoffkonzentration, während die relativen Verluste abnehmen. Tatsächlich, halbiert sich fast $C_{2 \text{ wt.}\%} \approx C_{8 \text{ wt.}\%}/2$ aufgrund der oben genannten Änderungen der Dotierkonzentration,

TABELLE 3.2: Berechnung der TPQ-Rate durch den Fit- ξ und Materialparameter C . Zur Bestimmung von letzterem wurden erneut die Annahmen aus Abschnitt 3.2.5 herangezogen. Damit ergibt sich der arithmetische Mittelwert und seine Standardabweichung $\bar{\Gamma}_{\text{TPQ}} = (5.57 \pm 0.69) \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$. Auf die Fehler bei der Fitparameter wird in Abschnitt 3.3.5 eingegangen.

ETL (nm)	ξ ($10^3 \text{ m}^2/\text{As}$)	Γ_{TPQ} ($10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$)
35	2.01 ± 0.03	6.07 ± 0.10
73	2.18 ± 0.04	6.59 ± 0.12
108	1.49 ± 0.02	4.51 ± 0.07
165	1.70 ± 0.02	5.13 ± 0.08
185	1.70 ± 0.03	5.15 ± 0.10
224	1.74 ± 0.03	5.25 ± 0.09
261	1.86 ± 0.03	5.63 ± 0.09
375	2.05 ± 0.04	6.20 ± 0.12

wodurch Γ_{TPQ} noch größer sein sollte. Mathematisch lässt sich dies folgendermaßen werten: Treffen Polaron und Triplett-Exziton aufeinander, so ist die Wahrscheinlichkeit für TPQ in diesen Proben deutlich größer. Dies könnte zum Beispiel durch eine stärkere Polarisation der Umgebung, bedingt durch eine schlechtere Ladungsträgerbalance, verursacht werden. Die Abnahme der Gesamtverluste und dementsprechend ξ scheint der Zunahme von Γ_{TPQ} zuerst zu widersprechen. Jedoch ist hier die $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ -Dichte stark verringert. Bereits in Abschnitt 3.2.2 wird der Elektronentransport im wesentlichen als Hüpfprozess zwischen Farbstoffmolekülen betrachtet. Mit der Reduzierung auf 2 wt.% $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ wird folglich sowohl die Anzahl der Elektronen innerhalb der Emissionszone als auch die Triplett-dichte beschnitten. Die Chance, dass ein Polaron auf ein Triplett-Exziton trifft, sinkt somit. Weiterhin kann davon ausgegangen werden, dass die Rekombinationszone hier in Richtung HBL schiebt. Dieser Einfluss soll später genauer betrachtet werden.

In Abbildung 3.14b) sind erneut die experimentell bestimmten Lebenszeiten (Datenpunkte) zu vier verschiedenen Stromdichten gegen die ETL-Dicke aufgetragen. Berechnungen anhand der gemittelten TPQ-Rate $\bar{\Gamma}_{\text{TPQ}}$ (Linien) sind ebenso eingezeichnet und weisen eine sehr gute Übereinstimmung auf. Im Gegensatz zu den Proben mit 8 wt.% $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ kann jedoch auch der Verlauf bei $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ noch adäquat beschrieben werden. Mit identischen Transport- und Injektionsschichten kann ein Unterschied in parasitären Spannungsverlusten an den Kontakten ausgeschlossen werden. Auch ein nennenswerter Temperaturunterschied zu den Proben mit 8 wt.% $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ ist nicht anzunehmen. Es ist jedoch anzumerken, dass bei dieser Untersuchung lediglich reine TTA- oder TPQ-Verluste betrachtet werden. Während hier die Farbstoffdichte kaum Interaktion zwischen $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ -Triplets (TTA) zulässt, könnte dies bei den zuvor betrachteten Proben einen zusätzlichen Einfluss besitzen. Entsprechend der Abschätzung von $n_{\text{ex,EL}}$ (vergleiche Abschnitt 3.2.3) würde sich dieser Effekt erst bei höheren Stromdichten bemerkbar machen. Mit der geringen Anzahl an Messpunkten in diesem Bereich ist diese Analysemethode jedoch nicht sensitiv genug, um dies zu beobachten.

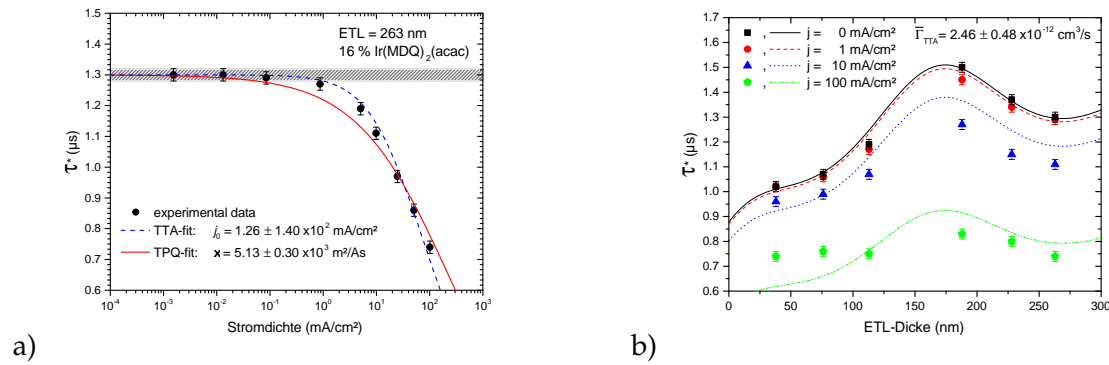


ABBILDUNG 3.15: a) Bestimmung des dominanten Effizienzverlustmechanismus mittels kombinierter Anregung zu Elektro- und Photolumineszenz. Der Fit für TTA und TPQ werden anhand von Gleichung 3.6 bzw. 3.13 vorgenommen. Die exzitonische Lebenszeit sinkt, innerhalb des untersuchten Bereichs, fast auf die Hälfte ab. b) Darstellung der experimentell bestimmten Lebenszeiten (Datenpunkte) gegen die ETL-Dicke. Die Berechnungen anhand des Mittelwerts $\bar{\Gamma}_{\text{TTA}}$ (Linien) können die ermittelten Daten, bei größeren Stromdichten, nicht ausreichend beschreiben.

3.3.3 EL-PL-Analyse bei Proben mit einer hoch-dotierten EML

Mit bekannten Zerfallsraten und PL-Lebenszeiten kann die Untersuchung nach Abschnitt 3.2.3 auch bei den Proben mit 16 wt.% Ir(MDQ)₂(acac) durchgeführt werden. Da keine Proben mit einer ETL-Dicke von 375 nm zur Verfügung standen, wird bei der Diskussion auf die nächst kleinere Dicke 263 nm ausgewichen. Wie die bisherigen Analysen jedoch gezeigt haben, hat dies keinen Einfluss auf die Ergebnisse. Die Auswertung zu dieser Probe ist in Abbildung 3.15a) gezeigt. Verglichen mit den Abbildungen 3.8a) und 3.14a) ist hier die PL-Lebenszeit erniedrigt. Dies lässt sich jedoch auf die Mikrokavität zurückführen (vergl. Abbildung 3.14b)). Die Fits nach Gleichung 3.6 und 3.13 werden mit Hilfe der oben beschriebenen Zerfallsraten sowie der reinen PL-Lebenszeit angewendet. Dabei zeigt entgegen der bisherigen Betrachtungen TTA die bessere Beschreibung des stromdichteabhängigen Verlaufs. Der TPQ-Fit kann vor allem den Bereich zwischen 10^{-1} und 10^1 mA/cm² nicht adäquat wiedergeben. Dieses Bild wiederholt sich bei den restlichen OLEDs dieser Probenreihe (siehe Abbildung 3). Dies ist der Nachweis, dass die EL-PL-Analyse sowohl auf TPQ als auch auf TTA sensitiv ist und sich somit als allgemeine Untersuchung der Effizienzverluste beweist. Dass TTA hier den dominanten Verlustkanal ausmacht, entspricht dabei den Erwartungen. So ist mit 16 wt.% Ir(MDQ)₂(acac):α-NPD die Anzahl an elektronenleitenden Molekülen wesentlich erhöht. Als Konsequenz daraus muss eine verbesserte Ladungsträgerbalance selbst bei größeren Stromdichten angenommen werden. Diese wiederum fördert die Exzitonengeneration. Weiterhin steigt hiermit die Emitterdichte und der mittlere Abstand zweier Ir(MDQ)₂(acac)-Triplets verringert sich. Zusammengefasst steigt somit die Wahrscheinlichkeit für TTA, während TPQ zumindest nicht nennenswert anwachsen sollte. Erstaunlich an den Fits ist, dass die Größenordnungen der Fehler sich nur gering von den Betrachtungen bei 2 und 8 wt.% Farbstoffmolekülen unterscheiden. Dies ist ein erneutes Indiz, dass die Fehler nicht als Argumentationsgrundlage für die Qualität der Fits

TABELLE 3.3: Bestimmung der TTA-Rate aus den durch die EL-PL-Analyse gewonnenen Werte für j_0 . Unter Verwendung von Gleichung 3.5 kann somit der arithmetische Mittelwert $\bar{\Gamma}_{\text{TTA}} = (2.46 \pm 0.48) \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$ ermittelt werden. Erneut soll hier auf Abschnitt 3.3.5 verwiesen werden, wo eine Bewertung der Fehler diskutiert wird.

ETL (nm)	j_0 ($10^2 \text{ mA}/\text{cm}^2$)	Γ_{TTA} ($10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$)
38	3.44 ± 4.97	1.79 ± 1.24
76	2.85 ± 3.83	1.96 ± 1.46
113	1.76 ± 2.09	2.53 ± 2.12
188	1.08 ± 1.11	2.63 ± 2.57
128	1.21 ± 1.33	2.82 ± 2.57
263	1.26 ± 1.40	3.01 ± 2.71

dienen können und gesonderte Betrachtung benötigen (vergl. Abschnitt 3.3.5). Weiterhin ist in Abbildung 3.15a) zu erkennen, dass die Probe mit $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ nahe an der kritischen Stromdichte j_0 untersucht wurde. Trotz vorangegangener Warnungen zeigen die Proben hier keine Alterungserscheinungen. Dies ist durch Kennlinien und PL-Experimente (nicht gezeigt) vor und nach der Untersuchung verifiziert.

Die verschiedenen kritischen Stromdichten j_0 , welche die TTA-Fits als Ergebnis liefern, sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Mit der Definition in Gleichung 3.5 lässt sich daraus die nichtstrahlende Zerfallsrate Γ_{TTA} bestimmen. Hierzu wird die PL-Lebenszeit sowie die Dicke der Emissionszone herangezogen. Als Mittelwert kann hier $\bar{\Gamma}_{\text{TTA}} = (2.46 \pm 0.48) \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$ ermittelt werden. Der Fehler wird aus der Standardabweichung der Fit-Resultate gewonnen. Der Vergleich der gemessenen Lebenszeiten (Datenpunkte) mit Berechnungen (Linien), basierend auf diesem Mittelwert, sind in Abbildung 3.15b) dargestellt. Bei niedrigen Stromdichten ($j \leq 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$) zeigt sich hier eine sehr gute Übereinstimmung. Auch liegen die gemessenen Daten hier noch sehr eng beieinander, was Effizienzverluste durch TTA in diesen Bereichen nahezu ausschließt. Mit dieser Begründung werden in der Analyse der externen Quanteneffizienz häufig Werte unterhalb $j = 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ zur Bestimmung von $\eta_{\text{ext},0}$ herangezogen.[85, 86] Bei höheren Stromdichten zeigt sich hier jedoch eine teilweise starke Abweichung von den errechneten Werten. Dies kann auf Ungenauigkeiten der TTA-Fits zurückzuführen sein. So muss beachtet werden, dass die Darstellung der EL-PL-Analyse logarithmisch mit der Stromdichte verläuft. Kleinste Änderungen der Fits resultieren folglich in großen Schwankungen von j_0 . Entsprechend groß ist die Varianz von Γ_{TTA} in Tabelle 3.3 und somit der Fehler des Mittelwerts. Eine exakte Bestätigung von $\bar{\Gamma}_{\text{TTA}}$ ist hierdurch also nicht möglich.

3.3.4 Ladungsträgergleichgewicht in Abhängigkeit der Dotierkonzentration

Die Analyse dieser drei Probenreihen ermöglicht eine eingehende Betrachtung der exzitonen Zerfallsmechanismen TTA und TPQ. So zeigt sich eindeutig ein Zusammenhang zwischen Dotierkonzentration der EML und den Verlustkanälen. Proben mit 2 wt.% Farbstoffmolekülen weisen dabei die geringsten Verluste auf. Dies zeigt sich besonders deutlich

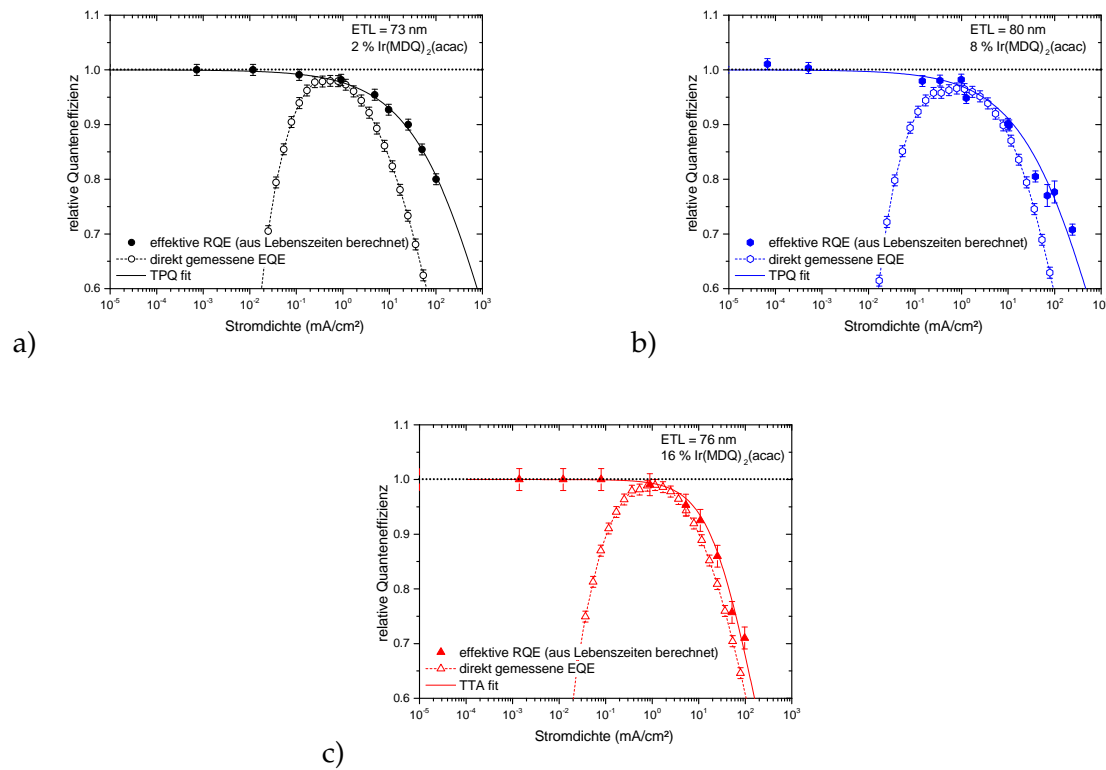


ABBILDUNG 3.16: Vergleich der relativen Quanteneffizienzen bei a) 2 wt.%, b) 8 wt.% und c) 16 wt.%. In jedem Einzelgraphen ist dabei RQE aus gemessenen EQE-Werten den Berechnungen anhand der Lebenszeiten gegenübergestellt. Die Skalierung wurde hierbei bei allen Darstellungen gleich gewählt um die Diskrepanz der Messdaten zu verdeutlichen.

in Abbildung 3.16 wo die relative Quanteneffizienz zusammen mit den entsprechenden Fits gegen die Stromdichte aufgetragen ist. Zur besseren Vergleichbarkeit sind hier die Proben mit einer ETL-Dicke von ca. 75 nm ausgewählt, da diese die geringste Varianz der Dicke aufweisen. Außerdem ist eine identische Skalierung gewählt um die Gegenüberstellung zu erleichtern. Die gefüllten Datenpunkte basieren auf den Lebenszeiten der EL-PL-Analyse, und sind mittels Gleichung 3.18 bestimmt und anschließend normiert. Bei allen Untersuchungen sind Stromdichten bis zu $j \approx 100 \text{ mA/cm}^2$ angelegt. Anhand dieser Werte ergibt sich für 2 wt.% $\text{Ir(MDQ)}_2(\text{acac})$ eine relative Abnahme der effektiven Quanteneffizienz um ca. 20 %. Bei 8 und 16 wt.% hingegen sind Verluste bis zu 30 % zu beobachten. Dieser Unterschied wird durch die geringere Farbstoffdichte bei 2 wt.% erklärt, so sinkt hier die Wahrscheinlichkeit für ein Aufeinandertreffen von Polaronen und $\text{Ir(MDQ)}_2(\text{acac})$ -Triplets.

Weiterhin werden die Strom-Spannungskennlinien für alle drei Serien ausgewertet. Die daraus berechnete externe Quanteneffizienz ist auf den jeweiligen Wert bei $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ normiert (offene Datenpunkte). Bei allen drei Serien ist hier eine Differenz zwischen den beiden Untersuchungsmethoden zu beobachten. Wie bereits erwähnt, muss diese der stromabhängigen Ladungsträgerbalance $\gamma(j)$ entstammen. Bei Dotierkonzentrationen von 2 und 8 wt.% wächst die Diskrepanz beider Messergebnisse mit der Stromdichte an. Dieser Effekt

ist bei der geringsten $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ -Dichte am stärksten, womit hier das größte Ungleichgewicht zwischen beiden Ladungsträgern angenommen werden kann. Da die Farbstoffmoleküle für den Elektronentransport innerhalb der EML verantwortlich sind[111], liegt das zugehörige Transportlimit somit bei niedrigen Stromdichten. Mit Erhöhung der angelegten Spannung (oberhalb des Transportlimits) resultiert ein größerer Überschuss an Löchern und senkt damit γ . Vor Erreichen des Elektronentransportlimits hingegen existiert ein Bereich mit einer vergleichsweise konstanten Ladungsträgerbalance. In Abbildung 3.16a) ist dieser lediglich angedeutet. Bei 8 wt.% $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ könnte dieser Bereich auf $1\text{--}4\text{ mA/cm}^2$ eingegrenzt werden. Proben mit der höchsten Farbstoffkonzentration zeigen hingegen eine näherungsweise konstante Ladungsträgerbalance über zwei Größenordnungen (vergl. Abbildung 3.16c)). Bei 16 wt.% $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ scheint hier das Limit des Elektronentransports nicht erreicht zu werden oder nur einen geringfügigen Einfluss zu besitzen.

In diesem Zusammenhang muss zusätzlich die Vergleichbarkeit der beiden Messmethoden überprüft werden. So findet bei der Messung der EQE eine reine elektrische Anregung statt, wobei die Form der Generationszone durch Akkumulation beider Ladungsträger bestimmt wird. Nachdem der Elektronentransport in der EML $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ zugeschrieben wird[111], ist hier ein Einfluss der Dotierkonzentration zu erwarten. Um diesen zu herauszustellen wird, für die hier betrachteten Farbstoffkonzentrationen, van Eersel *et. al* folgend der mittlere Abstand zweier Emittermoleküle abgeschätzt.[114] Mit 2, 8 und 16 wt.% ergeben sich somit 3.68, 2.32 und 1.84 nm, respektive. Die Ausdehnung der betrachteten Moleküle wird hier mit 1 nm angenähert. Nachdem Ladungstransport in amorphen organischen Halbleitern über Hüpfprozesse stattfindet, ist hier der Abstand entscheidend. Entsprechend den errechneten mittleren Farbstoffabständen sollte bei den Probenserien mit 8 und 16 wt.% Elektronentransport durch die gesamte EML möglich sein. Mit durchschnittlich fast vier Matrix-Molekülen zwischen den Farbstoffen kann der Elektronentransport in 2 wt.% $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$: α -NPD jedoch als stark gestört angesehen werden. Exzitonengeneration liegt hier vermutlich am stärksten an der Grenzfläche zu NET-5 vor. Nachdem die Absorption in einer 10 nm dicken Emissionszone hingegen als näherungsweise konstant betrachtet werden kann, wird bei der kombinierten EL-PL-Untersuchungsmethode stets die komplette EML angeregt. Der Vergleich dieser beiden Messmethoden in Abbildung 3.16b) und c) ist folglich zutreffend. Bei 2 wt.% $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ hingegen wird mit der hier vorgestellten Messmethode eine andere Anregung der EML untersucht als sie im elektrischen Betrieb vorherrscht. Durch den großen Abstand zueinander und die starke Bindung der Triplets an die Farbstoffmoleküle spielt TTA hier eine sehr untergeordnete Rolle. TPQ hingegen ist durch das Ungleichgewicht der Ladungsträger in der gesamten EML vorherrschend, sodass die Zuordnung in Abbildung 3.14a) weiterhin gültig ist. Ein verstärkender Einfluss auf die Diskrepanz der beiden Messmethoden in Abbildung 3.16a) kann hingegen nicht ausgeschlossen werden.

3.3.5 Einordnung der Ergebnisse

Die Untersuchungen der verschiedenen Probenserien zeigen hier einen Zusammenhang zwischen dominantem Verlustkanal und Zusammensetzung der Emissionszone. So zeigen die Proben mit 2 wt.% Ir(MDQ)₂(acac) eine sehr gute Übereinstimmung mit dem TPQ-Fit. Mit $\bar{\Gamma}_{\text{TPQ}} = (5.57 \pm 0.69) \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$ sind diese Untersuchungsergebnisse konform mit publizierten Werten in dem Bereich $(2-7) \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$. [84, 115] Kalinowski *et. al* extrahieren sogar TPQ-Raten bis $7.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$ und liegen damit weit oberhalb unserer Resultate. [116] Jedoch weisen sie darauf hin, dass ihr Fit die Daten nur sehr schlecht beschreibt. Daher kann man diese Werte eher als obere Grenze betrachten. Auch eine Erhöhung der Dotierkonzentration auf 8 wt.% weist immer noch Triplett-Polaron-Auslöschung als dominanten Verlustkanal aus. Die ermittelte TPQ-Rate sinkt mit $\bar{\Gamma}_{\text{TPQ}} = (4.09 \pm 0.71) \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$ zwar ein wenig, liegt jedoch immer noch in dem üblichen Bereich. Hohe Stromdichten lassen sich hier jedoch nur mangelhaft durch reine TPQ-Prozesse beschreiben. Es wird vermutet, dass hier zusätzlich noch TTA eine Rolle spielt. Die geringe Dichte der Messpunkte in diesem Bereich lassen hierzu jedoch keine eindeutige Schlussfolgerung zu. Mit 16 wt.% Ir(MDQ)₂(acac): α -NPD ist die Abnahme der Lebenszeit sehr gut mit Gleichung 3.6 zu beschreiben. Folglich wird hier Triplett-Triplett-Annihilation als dominanter Prozess ausgewiesen. Auch hier ist die ermittelte Zerfallsrate $\bar{\Gamma}_{\text{TTA}} = (2.46 \pm 0.48) \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$ in Übereinstimmung mit der Literatur. So liegen die Raten typischerweise zwischen 1 und $6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$ [84, 85] Bei PtOEP konnte jedoch Γ_{TTA} zu $1.2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$ bestimmt werden. [83] Namdas *et. al* hingegen zeigten, dass die Ligandengröße und damit der mittlere Abstand zwischen den Farbstoffen entscheidend für die TTA-Zerfallsrate ist und auf $5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$ absinken kann. [92]

Tatsächlich muss davon ausgegangen werden, dass sowohl TTA als auch TPQ in allen Bauteilen vorhanden ist. Mit den hier ermittelten Größenordnungen der Raten ist es jedoch überraschend, dass TTA nicht bei allen Proben dominant ist. So untersuchten Zhang *et. al* drei verschiedene phosphoreszente Emitter in einer CBP-Matrix. [98] Als Volumenkonzentration wählten sie jeweils 2, 4, 8 und 16 %. Dabei beobachteten sie in allen Proben ein Anstieg der TTA-Rate Γ_{TTA} mit der Farbstoffkonzentration. Auch van Eersel *et. al* kommen zu einem ähnlichen Ergebnis. [114] Sie betrachteten unter anderem den Einfluss der Volumenkonzentration auf Γ_{TTA} mit Hilfe von kinetischen Monte Carlo Simulationen. Mit zunehmendem mittleren Abstand zwischen den Farbstoffmolekülen sinkt die TTA-Rate. Bei einer Volumenkonzentration von ca. 8 % flacht dieses Verhalten merklich ab und wird konstant für geringe Farbstoffdichten. Als Erklärung wird hierfür die Perkolationstheorie herangezogen. Bei großen Emitterkonzentrationen basiert TTA auf mehreren Hüpfprozessen, bis sich zwei Triplets nahe genug kommen, um Interaktionen zu ermöglichen. Diese kurzreichweitigen Hüpfprozesse der Triplets nehmen dabei exponentiell mit dem Molekülabstand ab. [92] Bei geringen Farbstoffdichten sind die Triplets stark lokalisiert, sodass TTA nur über einen einstufigen langweitrreichenden Prozess realisiert wird. Die Rate sinkt hier mit der sechsten Potenz des Abstands. [114] Bei Übertragung dieser Erklärung auf die

hier betrachteten Proben kann von einer Abnahme der TTA-Rate bei sinkenden Emitterdichten ausgegangen werden. Dass entgegen den Beobachtungen von Zhang *et. al*[98], bei 2 wt.% Ir(MDQ)₂(acac) TPQ dominant ist, kann durch die schlechte Ladungsträgerbalance erklärt werden. Tatsächlich ist ohne detaillierte Informationen über die Rekombinationszone kein quantitativer Vergleich mit anderen Proben möglich. Die Probenserie mit 8 wt.% Ir(MDQ)₂(acac): α -NPD stellt hier wahrscheinlich den Übergang zwischen beiden Zerfallsmechanismen dar. So ist nach [114] ein Anstieg von Γ_{TTA} zu erwarten. Weiterhin verbessert sich auch, durch das höhere Elektronentransportlimit, die Ladungsträgerbalance. Da sich die OLEDs hier noch gut durch Triplett-Polaron-Auslöschung beschreiben lassen scheint γ noch nicht gut genug zu sein. Bei den Proben mit 16 wt.% hat sowohl die Ladungsträgerbalance als auch die Triplettmobilität stark zugenommen, sodass hier hauptsächlich TTA zu beobachten ist.

Bei den Fits nach Gleichung 3.6 und 3.13 fällt sofort die Größe der Fehler ins Auge. Die angegebenen Fehlerbereiche für TTA-Fits entsprechen dabei zumeist 100 % oder mehr. Hierbei spielt es keine Rolle ob der Fit den Verlauf gut oder schlecht beschreibt. Es ist also kein direkter Zusammenhang zwischen der Qualität des Fits und seinem Fehler zu erkennen. Bei der Beschreibung der externen Quanteneffizienz (vergl. Abbildung 3.6) ist der Fehler jedoch extrem klein. Vermutlich kann hierfür die hohe Dichte der Datenpunkte verantwortlich gemacht werden. Tatsächlich werden bei der EL-PL-Analyse meist nur 10 oder mehr Messwerte über sechs Größenordnungen der Stromdichte benötigt. Die Ungenauigkeiten der Lebenszeiten wirken sich daher stärker auf den Fit aus. Besonders deutlich zeigt sich dies bei Abbildung 3.15a). Hier könnte der dargestellte Fit innerhalb der Fehlerbereiche der Lebenszeiten so gewählt werden, dass τ_0 bei 300 mA/cm² liegt, ohne die Qualität des Fits merklich zu verändern. Experimentell könnte dieses Problem mit einer deutlichen Steigerung der Messwerte zwischen 10⁻¹ und 10² mA/cm² verringert werden. Im Gegensatz dazu kann mit bei den TPQ-Fits die Qualität des Fits mit der Größenordnung des Fehlers abgeschätzt werden. So zeigen sämtliche Fehler von ξ in Tabelle 3.2 einen vergleichbar geringen Wert. Hier wird vermutet, dass aufgrund der geringen Farbstoffdichte TTA kaum eine Rolle spielt und TPQ maßgeblich entscheidend für den Verlust ist. Je größer der Einfluss von TTA wird, umso schlechter müsste folglich der Fit werden. Tatsächlich steigt hier der Fehler mit der Farbstoffdichte an. Bei 16 wt.% Ir(MDQ)₂(acac), wo der Fit nicht in der Lage ist den Verlauf zu beschreiben, ist der Fehler nahezu konstant acht mal so groß wie bei 2 wt.%. Die Probenserie mit 8 wt.% Ir(MDQ)₂(acac): α -NPD liegt hier im Mittel dazwischen. Diese Beobachtung deckt sich mit der Vermutung, dass hier eine Überlagerung zwischen TTA und TPQ zugrunde liegt.

3.4 Evaluation der Messmethode

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss der Emissionszone, maßgeblich der Dotierkonzentration des Emitters, auf die stromdichteabhängigen Effizienzverluste untersucht. Dabei wird mit einer kombinierten Anregung zu Elektro- und Photolumineszenz eine alternative

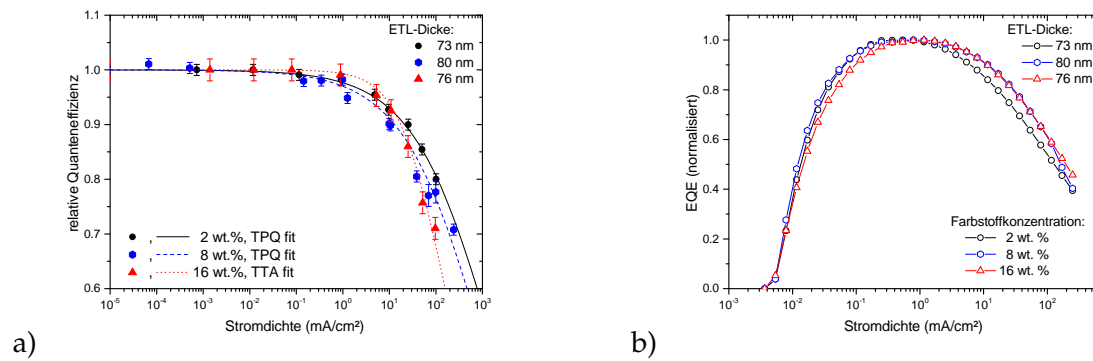


ABBILDUNG 3.17: a) Vergleich der relativen Quanteneffizienz bei den unterschiedlichen Zusammensetzungen der EML. Weiterhin sind jeweils die Fits, welche die besten Übereinstimmungen zeigen, eingetragen. b) Vergleich der externen Quanteneffizienz aller drei Farbstoffkonzentrationen. Um eine direkte Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden alle Verläufe auf ihren Maximalwert normiert.

Messmethode vorgestellt. Diese ermöglicht den direkten Zugang zu exzitonischen Verlustprozessen unabhängig von bauteilspezifischen Einflüssen. Somit ist eine präzise Betrachtung selbst bei geringen Stromdichten möglich.

Um einen Vergleich zu den bisherigen Untersuchungen sicher zu stellen, wird eine Probenserie mit 8 wt.% Ir(MDQ)₂(acac): α -NPD untersucht. Die weit verbreitete Analyse der externen Quanteneffizienz kommt dabei zu dem Ergebnis, dass TTA für die Verluste verantwortlich ist. Die ermittelte kritische Stromdichte, als Maß für die Verluststärke, stimmt hierbei recht gut mit gleichartigen Bauteilen in der Literatur überein. Die hier vorgestellte Untersuchungsmethode hingegen liefert den eindeutigen Nachweis, dass in dieser Probenserie die Verluste maßgeblich durch TPQ verursacht werden. Obwohl jedoch auch ein gewisser Anteil an TTA gerade bei hohen Stromdichten vermutet wird, kann dieser noch nicht nachgewiesen werden. Die direkte Gegenüberstellung beider Untersuchungsmethoden offenbart wesentliche Schwachstellen in der Analyse der externen Quanteneffizienz. So wird hier der Einfluss des Ladungsträgergleichgewichts nicht berücksichtigt. Damit wird ein wichtiger Fit-Parameter tendenziell unterschätzt und somit die Auswertung verfälscht.

Durch Variation des Abstands zwischen Kathode und Emissionszone kann der Einfluss der Mikrokavität einer OLED auf die Verluste untersucht werden. Obwohl die absolute Verluststärke durchaus mit dem PURCELL-Faktor korreliert, ist die nichtstrahlende Verlustrate hiervon nicht betroffen. So lässt sich jeder Farbstoffdichte einer EML ein Parameter zuordnen, der die Verluste aller Mikrokavitäten zuverlässig beschreibt. Der relative Einbruch durch TPQ oder TTA ist somit unabhängig von der relativen Lage der EML innerhalb der OLED.

Weiterhin ist der Effizienzeinbruch auch von der Dotierkonzentration des Emitters beeinflusst. Näherungsweise baugleiche Probenreihen mit 2 wt.% Ir(MDQ)₂(acac) in α -NPD zeigen geringere Verluste. Mit Erhöhung der Farbstoffdichte auf 16 wt.% hingegen wird TTA

zum dominanten Verlustmechanismus (vergl. Abbildung 3.17a)). Die ermittelten Zerfallsraten dieser Verluste entsprechen jeweils der Literatur. Der Wechsel zwischen beiden Mechanismen wird dabei durch ein Ungleichgewicht der Ladungsträger bei geringen Dotierkonzentrationen erklärt. Bei hohen Farbstoffdichten hingegen ist γ wesentlich verbessert (vergl. Abbildung 3.17b) bei $j > 1 \text{ mA/cm}^2$). Der mittlere Abstand der Emittermoleküle ist hier jedoch so klein, dass TTA großen Einfluss besitzt.

Um die hier beobachteten Verlustprozesse TTA und TPQ noch besser zu verstehen, bedarf es weiterführender systematischer Untersuchungen. Probenserien mit $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ -Konzentrationen zwischen 2 wt.% und 8 wt.% könnten beispielsweise einen quantitativen Zusammenhang zwischen γ und Γ_{TPQ} offenbaren. Auch der hier beobachtete Übergang zwischen TTA und TPQ ist äußerst spannend. So ist noch nicht vollständig geklärt, wie aussagekräftig die EL-PL-Analyse in diesem Bereich ist. Ein fließender Übergang zwischen den dominanten Zerfallsmechanismen müsste hier vielleicht durch eine Kombination aus TTA und TPQ beschrieben werden. Hierzu sind vor allem Probenserien mit einer $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ -Konzentration $6 \text{ wt.\%} \leq x \leq 12 \text{ wt.\%}$ von Interesse. Auch gilt es zu untersuchen, ob eine Verbesserung des Ladungsträgergleichgewichts in geringen Verlusten resultiert. Dies ist besonders relevant, um die Effizienz bei den üblichen Dotierkonzentrationen (6-10 wt.%) zu steigern. Dazu sind weitere Matrix/Emitter-Kombinationen zu untersuchen. Denkbar wäre hier zum Beispiel eine Ko-Matrix aus einem Elektronen- und einem Lochleitenden Material.

Kapitel 4

Energietransfer über Exzitonendiffusion

Neben der bisher weit verbreiteten Anwendung als Displaytechnologie[117–119] ist ein langfristiges Ziel, OLEDs zu Beleuchtungszwecken einzusetzen. Hierfür werden allerdings großflächige hocheffiziente weiße Bauteile benötigt. Das warm-weiße Licht entstammt hierbei einer Kombination aus rot, grün und blauer Emission. Dies wird zumeist über separierte Emissionszonen für jeden Farbstoff realisiert.[96, 107, 120] Alternativ können aber auch zwei Emittier, z. B. rot und blau emittierende Moleküle, zusammen in einer Schicht vorkommen.[99] Um die gewünschte farbliche Zusammensetzung zu realisieren, bedarf es jedoch eines ausgeklügelten geometrischen Aufbaus innerhalb der OLED. Dies kann zum Beispiel eine Variation der Farbstoffkonzentrationen, aber auch den geschickten Einsatz von Zwischenschichten (engl. interlayer, Abk. IL) beinhalten.[106] Letzteren kommt dabei die Aufgabe zu, Energietransfer zwischen verschiedenen Farbstoffen zu steuern und so das gewünschte Verhältnis der Emissionen zueinander zu gewährleisten. Dazu wird jedoch ein Verständnis der möglichen Transfermechanismen benötigt.

Ziel der folgenden Untersuchungen ist es den Energietransfer einer α -NPD Zwischenschicht zu charakterisieren. Dazu werden zeitaufgelöste Messungen an dem grünen und roten Farbstoff, Ir(ppy)_3 respektive $\text{Ir(MDQ)}_2(\text{acac})$, durchgeführt. In einem ersten Schritt sollen die beiden relevanten Prozesse Dexter- und Förster-Transfer vorgestellt sowie ihre Beobachtungen in organischen Halbleitern diskutiert werden. Anschließend werden zeitaufgelöste Untersuchungen an einer reinen und gemischten Zwischenschicht vorgestellt. Diese Problemstellung wird mit Hilfe kinetischer Monte Carlo Simulationen näher betrachtet, um ein besseres Verständnis des exzitonischen Energietransfers zu gewinnen.

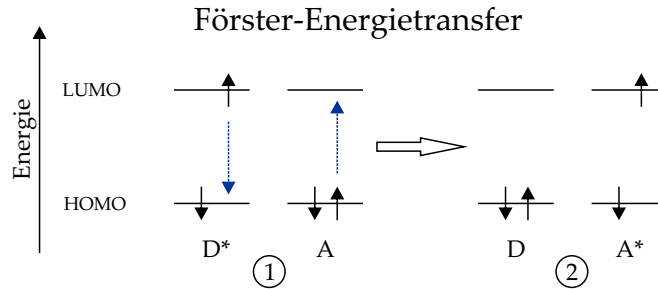


ABBILDUNG 4.1: Resonanter Energietransfer nach FÖRSTER. Im Ausgangszustand ① liegt das Donormolekül im S_1 - (hier dargestellt) oder T_1 -Zustand vor. Das Akzeptormolekül hingegen ist in seinem Grundzustand S_0 . Beim Energietransfer (blau gestrichelte Pfeile) wird die Anregung über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen strahlungslos übertragen (siehe ②).[25]

4.1 Aktueller Forschungsstand zu Energietransport in organischen Halbleitern

Grundsätzlich kann beim intermolekularen Energietransfer exzitonischer Anregungen zwischen strahlenden und strahlungslosen Übergängen unterschieden werden. Da in amorphen organischen Halbleitern vorherrschend strahlungslose Transfermechanismen zum Tragen kommen, soll hier näher darauf eingegangen werden. Folgende Beschreibung der beiden wichtigsten exzitonischen Energietransfermechanismen in organischen Halbleitern ist eine Zusammenfassung von [25].

4.1.1 Lang- und kurzreichweitige Energietransfermechanismen

Mit den stark lokalisierten Exzitonen kann der Energietransfer (Abk. ET) zwischen zwei Molekülen durch



dargestellt werden. Das Donormolekül D überträgt hier seine Anregung auf das Akzeptormolekül A . Die Indizes 1 und 3 sollen Singulett- bzw. Triplettzustände andeuten, wobei die Abwesenheit einer Anregung * dem Grundzustand S_0 entspricht. Bei dem hier gezeigten Beispiel wird folglich ein Triplett T_1 mit der Rate Γ_{ET} auf den Akzeptor übertragen. Prinzipiell sind auch höhere Anregungszustände möglich, aufgrund der hohen IC-Raten in organischen Halbleitern kann jedoch meist von S_1 und T_1 ausgegangen werden.

Die Transferrate Γ_{ET} kann (analog zu Gleichung 2.3) mit Fermi's goldener Regel bestimmt werden; es gilt:

$$\Gamma_{ET} \sim |\langle \psi_i | \mathbf{H} | \psi_k \rangle|^2 \varrho_E. \quad (4.2)$$

Die Zustandsdichte ist hier mit ϱ_E angegeben. Es gilt anzumerken, dass diese mit dem spektralen Überlapp $J = \int I_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda$, zwischen Emission des Donors $I_D(\lambda)$ und Absorption des Akzeptors ($\epsilon_A(\lambda)$: Absorptionskoeffizient), verknüpft ist. Folglich darf dieser

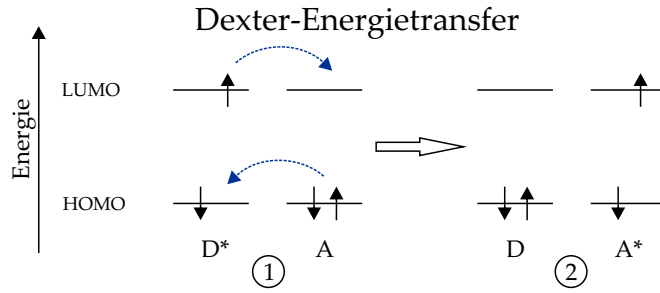


ABBILDUNG 4.2: Dexter-Energietransfer zwischen zwei Molekülen. Dabei wird die exzitonische Anregung zwischen Ausgangszustand ① und Endzustand ② durch einen Elektronenaustausch realisiert.[25]

auch im Falle dieses strahlungslosen Energietransfers nicht verschwinden. Weiterhin beschreibt der Hamilton Operator \mathbf{H} die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Donor und Akzeptor. Die zugehörigen Wellenfunktionen beider Zustände lassen sich mit $\psi_i = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_D^*(1)\psi_A(2) - \psi_D^*(2)\psi_A(1)]$ und $\psi_k = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_D(1)\psi_A^*(2) - \psi_D(2)\psi_A^*(1)]$ angeben. Die Formulierung mit (1) und (2) folgt dabei aus der Ununterscheidbarkeit der beteiligten Elektronen. Eingesetzt in obige Gleichung lässt sich der Erwartungswert $2\beta = \langle \psi_i | \mathbf{H} | \psi_k \rangle$ in zwei Terme aufspalten.

$$\beta = \beta^C - \beta^E \quad (4.3)$$

Ersterer wird als „direkter Term“ oder „Coulomb-Term“ β^C bezeichnet, da hier die beteiligten Elektronen auf den entsprechenden Molekülen und somit im Coulomb-Feld verbleiben (siehe Abbildung 4.1). Falls der Abstand R zwischen den Molekülen größer als ihre Ausdehnung ist, so lässt sich β^C nach FÖRSTER durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung annähern.[121]

$$\beta^C \propto \frac{|\mu_D||\mu_A|}{R^3} \kappa \quad (4.4)$$

Dabei ist die Orientierung der beiden Übergangsdipolmomente μ_D und μ_A entscheidend. So kann der Orientierungsfaktor κ Werte zwischen 4 und 0 annehmen. Letzterer Fall tritt ein, wenn die beiden Momente senkrecht zueinander stehen. Mit Gleichung 4.2 lässt sich die Energietransferrate durch

$$\Gamma_{\text{FRET}} = \frac{1}{\tau_D^0} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (4.5)$$

ausdrücken. Die Abkürzung FRET steht hier für Förster-Resonanzenergietransfer. τ_D^0 entspricht dabei der intrinsischen Lebenszeit des Donormoleküls (vergl. Gleichung 2.5). Der sogenannte Förster-Radius R_0 ist dabei der Molekülabstand, bei dem τ_D^0 und τ_{FRET} gleich groß sind. Wobei mit $R_0^6 \sim J$ auch hier der spektrale Überlapp zu tragen kommt. Typische Werte für R_0 liegen im Bereich weniger Nanometer.

Im Unterschied dazu findet beim sogenannten Austauschterm β^E (engl. exchange term) ein Austausch der beteiligten Ladungsträger statt. Wird die BORN-OPPENHEIMER-Näherung für den Austauschterm angewandt, so folgt

$$\beta^E = \langle \psi_{\text{el,D}}(1) \psi_{\text{el,A}}^*(2) | \mathbf{H} | \psi_{\text{el,D}}^*(2) \psi_{\text{el,A}}(1) \rangle \cdot \langle \psi_{\text{s,D}}(1) | \psi_{\text{s,A}}(1) \rangle \cdot \langle \psi_{\text{s,A}}^*(1) | \psi_{\text{s,D}}^*(1) \rangle. \quad (4.6)$$

Dabei müssen die Spinwellenfunktionen lokalisiert auf den jeweiligen Molekülen überlappen, um diesen Übergang zu ermöglichen.[122] Dieser Prozess wird als Dexter-Transfer bezeichnet, wobei die Austauschkopplung exponentiell vom Abstand abhängt ($\beta^E \propto e^{-R/L}$). L beschreibt hier den mittleren effektiven Radius der Donor- und Akzeptorwellenfunktionen. Für die Zerfallsrate des Dexter-Transfers gilt somit

$$\Gamma_D \propto e^{-2R/L} J. \quad (4.7)$$

4.1.2 Einschätzung beider Transferprozesse in der Literatur

Durch Gleichung 4.3 ist ersichtlich, dass prinzipiell beide strahlungslosen Transfermechanismen gleichzeitig vorkommen können. Dennoch herrscht auch heute noch eine Uneinigkeit, welcher Energietransfer bei den jeweiligen Problemstellungen zu betrachten ist. Anhand einiger Beispiele soll hier die Diskussion um eine Konzentrationsvariation der am Energietransfer beteiligten Moleküle vorgestellt werden.

Kawamura *et. al* untersuchen den Energietransfer von drei phosphoreszenten Emittlern indem sie die Farbstoffkonzentration zwischen 2 und 100 wt.% variieren.[123] Dazu betrachten sie die Abnahme der Photolumineszenz durch die sogenannte Konzentrationsverluste (engl. concentration quenching, Abk. CQ), d. h. TTA durch Triplett-Energietransfer. Betrachtet wird hier unter anderem die Matrix/Emitter-Kombination Ir(ppy)₃:CBP. Über die Quantenausbeute der Photolumineszenz η_{PL} und die Lebenszeit kann somit ein Zusammenhang zwischen Γ_{CQ} und der Farbstoffkonzentration herausgestellt werden. Die experimentell bestimmten Transferraten können dabei in einer doppelt logarithmischen Darstellung gegen den Emitterabstand mit einer Geradensteigung $m = 6$ angefügt werden. Hierdurch, sowie aus Berechnungen mit den jeweiligen spektralen Überlappintegralen J , werden Förster-Radien $R_{FRET} < 2$ nm ermittelt. Auch Staroske *et. al* bewerten den Triplett-Energietransfer als Förster-dominiert.[91] Hierzu untersuchen sie dünne PtOEP:CBP Filme, mit Farbstoffkonzentrationen kleiner 2 mol %, auf Glassubstraten. Durch Auswertung der Photolumineszenz in Abhängigkeit der Anregungsstärke sehen sie keinen Zusammenhang zwischen Emitterkonzentration und Förster-Radius. Laut ihrer Schlussfolgerung findet TTA hier somit durch einen einzelnen Triplett-Transferprozess statt. Sie bestimmen den Förster-Radius R_{FRET} zu 5.2 nm. Beide zuvor genannten Untersuchungen werden jedoch von Zhang *et. al* widerlegt.[98] Auch hier wird die Photolumineszenz phosphoreszenter Emitter in Abhängigkeit der Farbstoffkonzentration betrachtet. Bei Dotierkonzentrationen zwischen 2 und 16 wt.% ist hier ein klarer exponentieller Trend zwischen Γ_{ET} und dem mittleren Abstand zu beobachten. Somit kann der Triplett-Energieübertrag bei Ir(ppy)₃ und PtOEP, jeweils in einer CBP-Matrix, auf Dexter-Transfer zurückgeführt werden.

Ein alternativer Ansatz zur Untersuchung des Triplett-Energietransfers in phosphoreszenten organischen Leuchtstoffen wird von Namdas *et. al* und Ribierre *et. al* verfolgt.[92, 124] Beide untersuchten verschiedene Ir(ppy)₃-basierte Farbstoffmoleküle, wobei die Dendri-mergröße den mittleren Abstand der Moleküle bestimmt. Dabei wird in beiden Arbeiten die

Diffusion der Triplett-Exzitonen auf Dexter-Transfer zurückgeführt. Der eigentliche Verlust durch TTA hingegen wird einem bis zu 600-fach langsameren Dipol-Dipol-Mechanismus (Förster-Transfer) zugeschrieben.[124]

Es sei hier anzumerken, dass der Förster-Transfer der Triplets in diesen Untersuchungen nur aufgrund der großen Spin-Bahn-Kopplung möglich ist.[125] So geht die Energietransfer-rate Γ_{ET} proportional mit Γ_r einher. Der Dexter-Mechanismus hingegen benötigt nur einen Überlapp der Wellenfunktionen, was unter anderem einen Triplett-Transfer selbst bei fluoreszenten Materialien möglich macht.

4.1.3 Analyse der Exzitonendiffusion im elektrischen Gleichgewichtszustand

Um den Energietransfer der Triplett-Exzitonen in fluoreszenten Materialien zu charakterisieren, eignet sich eine von Baldo *et. al* vorgestellte Untersuchung.[126] Dabei wird die Emission von Singulett- und Triplett-Zuständen räumlich getrennt. Die Exzitonengenerationszone ist hier mit einem fluoreszenten Farbstoff dotiert. Die Singulett-Lebenszeit beträgt damit nur wenige ns. Dadurch wird sichergestellt, dass nur noch Triplett-Exzitonen existieren, da diese eine deutlich längere Lebenszeit (μs -min) auf fluoreszenten Molekülen aufweisen. Ihre Emission findet in einer zweiten Schicht, dotiert mit einem phosphoreszenten Farbstoff, statt. Dabei ist darauf zu achten, dass sich das fluoreszente und phosphoreszente Emissionsspektrum deutlich voneinander unterscheiden. Der Abstand zwischen der phosphoreszenten EML und der Generationszone wird durch eine fluoreszente Zwischenschicht variiert. Dabei ist ein strahlender Zerfall der Triplets nur nach Diffusion zu den phosphoreszenten Farbstoffen möglich. Mit dem in Abschnitt 4.1.2 vorgestellten Erkenntnissen wird diese in einer Serie aus zufällig orientierten Dexter-Transfers realisiert. Mathematisch lässt sich dies durch das zweite FICK'sche Gesetz ausdrücken.[127–129] Mit der Annahme einer homogenen und uniformen fluoreszenten organischen Schicht, gilt

$$n_{\text{ex}}(x) = n_{\text{ex},0} \cdot e^{-x/L_D}. \quad (4.8)$$

Hiermit wird die Exzitonendichte n_{ex} , im elektrischen Gleichgewichtszustand, in Abhängigkeit vom Abstand x zur Generationszone beschrieben. Es gilt $n_{\text{ex},0} = n_{\text{ex}}(0)$. Die Verteilung der Exzitonen sinkt dabei exponentiell mit dem Abstand x . Experimentell wird dies zum Beispiel in [130] nachgewiesen. Als charakteristische Größe dient hier die Exzitonendiffusionslänge L_D . Mit einem exponentiellen Fit der Phosphoreszenz in Abhängigkeit der fluoreszenten IL-Dicke schätzen Baldo *et. al* die Triplett-Diffusionslänge in Alq_3 ab ($L_D(\text{Alq}_3) \geq 140 \text{ nm}$). [126] Schwartz *et. al* nutzen den gleichen Ansatz, um die Triplett-Diffusion in N, N' -di-1-naphthalenyl- N, N' -diphenyl-[1, 1' : 4', 1'' : 4'', 1'''-quanterphenyl]-4, 4'''-diamine (Abk. 4P-NPD) zu charakterisieren.[131] Die Singulett-Exzitonen werden hierbei jedoch mit dem grünen phosphoreszenten Molekül $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ in Triplets umgewandelt und können so ebenso zum Energietransfer beitragen. Ihre Untersuchungen liefern $L_D(4\text{P-NPD}) \geq 54 \text{ nm}$. Auch Diez *et. al* untersuchen α -NPD mit zwei phosphoreszenten Emissionszonen.[105] Genauer

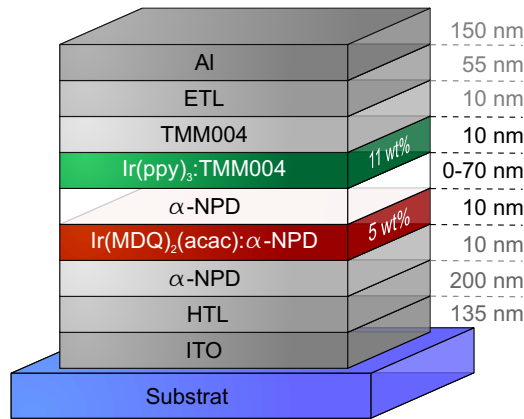


ABBILDUNG 4.3: Skizzierter Aufbau der hier untersuchten Proben. Entsprechend der emittierten Wellenlänge, und damit der Triplett-niveaus, wird ein Energieübertrag von Ir(ppy)₃ zu Ir(MDQ)₂(acac) erwartet. Die Dicke der Zwischenschicht wird dabei variiert und gibt somit Auskunft darüber, welcher Transfermechanismus hier vorherrscht.

gesagt wird hier Ir(ppy)₃ als Triplett-Quelle und Ir(MDQ)₂(acac) als Triplett-Detektor genutzt. Mit $L_D(\alpha\text{-NPD}) \geq 51 \text{ nm}$ ist die von ihnen ermittelte Diffusionslänge nahezu identisch mit 4P-NPD [131], welches ein Derivat von $\alpha\text{-NPD}$ ist. Mit der Definition

$$L_D = \sqrt{D\tau} \quad (4.9)$$

und $\tau_{\text{ph}}(\alpha\text{-NPD}) > 100 \mu\text{s}$ [132] lässt sich so die Diffusionskonstante D (D_T für Triplett-Diffusion) abschätzen. Mit $D_T(\alpha\text{-NPD}) \leq 2.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ist dieser Wert vergleichbar mit der Triplett-Diffusion von PtOEP und Alq₃. [133, 134] Ziel der folgenden Untersuchungen ist es, $D_T(\alpha\text{-NPD})$ direkt aus den experimentellen Daten zu extrahieren.

4.2 Triplett-Exzitonendiffusion in $\alpha\text{-NPD}$

In dieser Arbeit ist der Energietransfer in $\alpha\text{-NPD}$ von zentralem Interesse. Dieses fluoreszente Molekül ist von besonderer Bedeutung für warm-weiße OLEDs, da es häufig als Matrixmaterial in Kombination mit Ir(MDQ)₂(acac) dient. So kann hiermit, ohne die HOMO- und LUMO-Niveaus der OLED zu beeinflussen, zwischen den einzelnen Rekombinationszonen eine Zwischenschicht aus $\alpha\text{-NPD}$ eingefügt und somit der Energietransfer zwischen verschiedenen Farbstoffen reglementiert werden. [106] Im Rahmen der untersuchten Proben wird der Energietransfer zwischen den phosphoreszenten Farbstoffen Ir(MDQ)₂(acac) und Ir(ppy)₃ stattfinden.

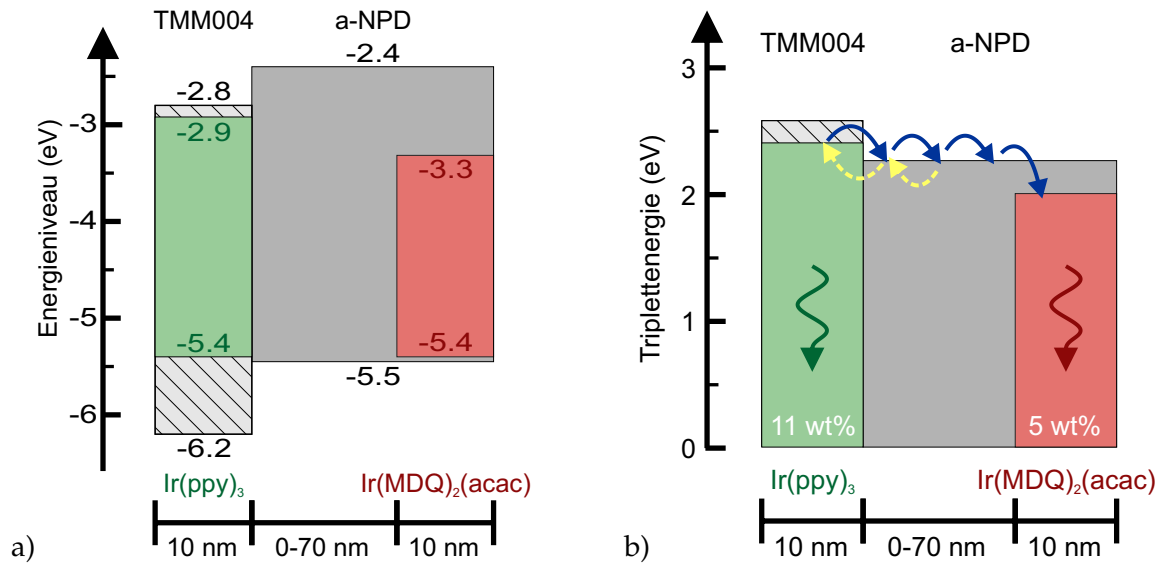


ABBILDUNG 4.4: a) Energieniveaus der zentralen organischen Schichten. Die Zwischenschicht, bestehend aus dem Elektronenblocker α -NPD, verschiebt hier die Exzitonengenerationszone zum grünen Emitter. b) Triplett-Niveaus der beiden Matrix/Emitter-Kombinationen. Die blauen Pfeile symbolisieren den maßgeblichen Energietransfer von grün zu rot. Mit einer Energiebarriere von ca. 0.2 eV ist ein Rücktransfer zu Ir(ppy)_3 ebenso möglich (gelb, gestrichelte Pfeile).

4.2.1 OLED-Architektur und Charakteristika

Der Aufbau der OLEDs ist in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt und basiert auf den untersuchten Proben von Diez *et. al.*[105]. Die rote Emissionszone besteht hier abermals aus $\text{Ir(MDQ)}_2(\text{acac})\text{:}\alpha\text{-NPD}$. Die grüne EML wird aus $\text{Ir(ppy)}_3\text{:TMM004}$ gebildet. Wobei letzteres Molekül von Merck KGaA als elektronenleitendes Matrixmaterial vertrieben wird.[135] Die genaue Zusammensetzung sowie eine Molekülstruktur hiervon werden nicht angegeben. Erneut handelt es sich hier um Proben, welche von OSRAM OLED GmbH hergestellt wurden. Daher sind, analog zu Abschnitt 3.2.1, die Zusammensetzungen der Transport/Injektionsschichten nicht bekannt. Da es sich hier jedoch abermals um leitungsdotierte Schichten handelt, kann die Betrachtung auf die undotierten Organiken reduziert werden. Die Energieniveaus der beteiligten Materialien sind in Abbildung 4.4a) dargestellt.[93, 111, 136, 137] Der Ladungstransport findet hier maßgeblich auf TMM004 und α -NPD, für Elektronen respektive Löcher, statt.[110, 138] Bei direktem Kontakt der beiden Farbschichten wird die Exzitonengenerationszone somit an der Grenzfläche beider Emissionszonen erwartet. In Anwesenheit der α -NPD-Zwischenschicht hingegen wird der Elektronentransport zu $\text{Ir(MDQ)}_2(\text{acac})$ gehemmt und Exzitonengeneration in der roten EML somit reduziert. Folglich akkumulieren beide Ladungsträger an der $\text{Ir(ppy)}_3/\alpha\text{-NPD}$ -Grenzschicht und formen hier Exzitonen. Der statistischen Wahrscheinlichkeit nach werden hierbei Singulett- und Triplett-Exzitonen im Verhältnis 1:3 gebildet. Auf TMM004 gebildete Exzitonen, egal ob Singulett oder Triplett, werden auf den grünen Farbstoff Ir(ppy)_3 übertragen.[71, 139] Aufgrund der starken Spin-Bahn-Kopplung werden alle Singulett-Zustände auf Ir(ppy)_3 in Triplett umgewandelt.[140] Die grüne EML ist daher fast vollständig von Triplett-Exzitonen

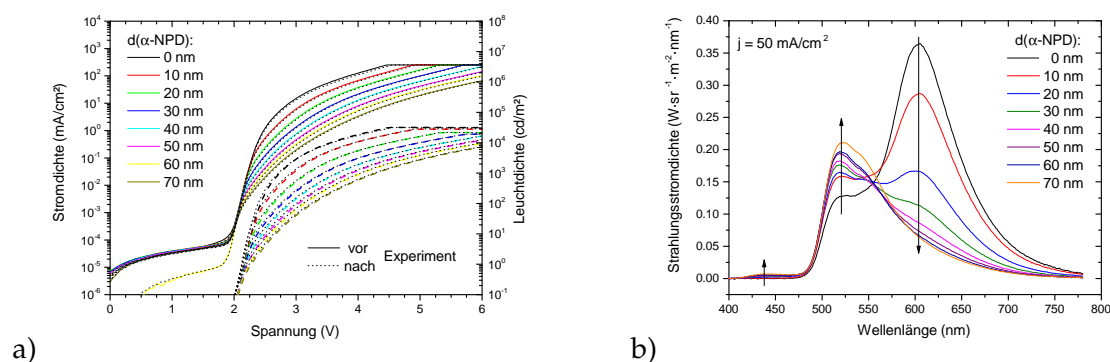


ABBILDUNG 4.5: a) Kennlinien der hier untersuchten Proben. Aufgrund der undotierten organischen Zwischenschicht sinkt die Stromdichte mit deren Dicke. Die Abnahme der Leuchtdichte wird durch verringerte Rekombination im roten Emitter verursacht. Die horizontalen Verläufe bei großen Spannungen sind eine Folge der Strombegrenzung, welche die Proben vor zu großem Stress bewahren und somit eine Alterung vermeiden soll. Ein Vergleich vor (Linien) und nach den Untersuchungen (Punkte) zeigt keine Abweichungen, wodurch Alterungseffekte ausgeschlossen werden. b) Emissionsspektren bei 50 mA/cm² für die unterschiedlichen Dicken der Zwischenschicht. Entsprechend der Energieniveaus schiebt die Exzitonengeneration mit ansteigender Dicke stärker zum grünen Emitter und reduziert gleichzeitig die Emission im roten. Weiterhin ist ein geringer Anstieg im Blauen zu beobachten. Energetisch stimmt dies sehr gut mit den α -NPD-Singulett überein.[131]

bevölkert. Exzitonen auf α -NPD können jedoch in beiden Spinmultiplizitäten vorkommen. Für Singulett sind vier mögliche Szenarien zu unterscheiden. Sie können strahlend oder nichtstrahlend auf α -NPD zerfallen. Es ist aber auch ein Energietransfer zu Ir(ppy)₃ oder Ir(MDQ)₂(acac) denkbar. Mit einer Diffusionslänge $L_D = 5.1 \pm 1.0$ nm wird der Singulett-Übertrag auf den roten Farbstoff bereits bei geringen Dicken der Zwischenschicht unterbunden.[133] Da α -NPD ein fluoreszentes Molekül ist, kann ein strahlender Zerfall von Triplett hier fast vollständig ausgeschlossen werden. Mit der unteren Abschätzung der Triplett-Lebenszeit zu $\tau_{ph} > 100 \mu s$ kann auch eine entsprechend geringe nichtstrahlende Zerfallsrate angenommen werden.[132] Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Triplett-Diffusionslänge von $L_D = 51$ nm, welche Diez *et. al* an Proben dieser Bauart ermitteln konnten.[105] Entsprechend der Triplett-Energieniveaus in Abbildung 4.4b) wird die Energie über α -NPD-Triplett auf Ir(MDQ)₂(acac) übertragen, wo sie bevorzugt strahlend zerfallen. Da Exzitonendiffusion in amorphen Organiken keine Vorzugsrichtung aufweist, ist auch ein Transfer der Triplett von α -NPD nach Ir(ppy)₃ denkbar.

Abbildung 4.5a) zeigt die Kennlinien der hier untersuchten Proben. So weisen Bauteile mit zunehmender Dicke, was einem Anstieg des elektrischen Widerstands entspricht, geringere elektrische Ströme auf. Auch die Leuchtdichte der Proben sinkt entsprechend, wobei hieraus nicht erkenntlich ist ob diese Abnahme ausschließlich durch die Ströme verursacht wird. Dazu sind in Abbildung 4.5b) die Strahlungsstromdichten gegen die Wellenlänge aufgetragen. Hierzu wird die Luminanz der Proben im Gleichgewichtszustand, bei $j = 50$ mA/cm², mit einem Spektroradiometer specbos 1201focus der Firma JETI Technische Instrumente GmbH aufgenommen. Dabei zeigt sich mit steigender IL-Dicke ein drastischer Rückgang

der roten Emission. Die Intensität der Ir(ppy)_3 -Emission hingegen wächst mit der Dicke der Zwischenschicht an. Dies kann auf die immer stärkere Unterbindung des Energietransfers zwischen grüner und roter EML zurückgeführt werden. Diese Beobachtung spiegelt sich auch in der Fluoreszenz von α -NPD wieder ($\lambda \approx 440 \text{ nm}$). [133] Sie steigt mit zunehmender IL-Dicke an, da Singulett-Exzitonen nicht zu $\text{Ir(MDQ)}_2(\text{acac})$ gelangen und so strahlend oder nichtstrahlend auf α -NPD zerfallen.

4.2.2 Verzögerte Lumineszenz durch Exzitonendiffusion

Ein weiterer Vorschlag zur Untersuchung des Energietransfers stammt ebenfalls von Baldo *et. al.* [134] Diese untersuchten den zeitlichen Verlauf der Lumineszenz nach elektrischer Anregung. Die verzögerte Phosphoreszenz verschiedener Farbstoffe wird dabei als Nachweis für einen Energietransfer über die fluoreszente Alq_3 -Schicht gewertet. Hieraus extrahieren Sie $D_T(\text{Alq}_3) = (8 \pm 5)10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, wobei sie sich hierzu nur auf geringe IL-Dicken (20 und 40 nm) beschränkten. Es gilt hier allerdings zu bedenken, dass TTA und TPQ in dieser Betrachtung keine nennenswerte Diskussion finden.

Auf Baldo *et. al* aufbauend, soll hier die Triplett-Diffusion auf α -NPD betrachtet werden. Dazu werden die in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen OLEDs mit einem Rechteckpuls elektrisch betrieben. Hierbei wird die Frequenz zu 10 kHz festgelegt und die relative Frequenzbelegungsdauer (engl. duty cycle) zwischen 2 und 15 % variiert. Damit wird die Pulsdauer auf 2-15 μs beschränkt, um Alterungserscheinungen zu vermeiden. Tatsächlich zeigen keine der untersuchten OLEDs nennenswerte Abweichungen der Kennlinien vor und nach dem Experiment (vergl. Abbildung 4.5a)). In Abbildung 4.6a) ist die Aufnahme der Streak-Kamera bei direktem Kontakt beider phosphoreszenter Emissionszonen zu sehen. Die elektrische Puls endet jeweils bei 7 μs . Die $\text{Ir(MDQ)}_2(\text{acac})$ -Emission ist hierbei deutlich stärker was auf die Triplett-Energieniveaus der Emitter und somit auf einen Energietransfer von rot nach grün, zurückzuführen ist. Mit direktem Kontakt beider EMLs ist der Anstieg der Elektrolumineszenz hier nahezu zeitgleich. Abbildung 4.6b) zeigt das Emissionsspektrum einer OLED mit 40 nm α -NPD-Zwischenschicht. Zusätzlich zu der in Abbildung 4.5b) diskutierten Verlagerung der Maximalintensität auf Ir(ppy)_3 ist hier ein deutliches Nachleuchten von $\text{Ir(MDQ)}_2(\text{acac})$ zu erkennen. Der direkte Vergleich der $\text{Ir(MDQ)}_2(\text{acac})$ -Emission beider Proben (siehe Abbildung 4.6c)) bestätigt diese Beobachtung. So zeigt die Probe mit Zwischenschicht (rote Punkte) ein zweigeteiltes Verhalten. Direkt nach Pulsende folgt die Lumineszenz der OLED ohne IL, was einer identischen Lebenszeit entspricht. Tatsächlich ist α -NPD kein perfekter Elektronenblocker, sodass weiterhin Exzitonengeneration in der roten EML möglich ist. Diese nimmt jedoch mit wachsender IL-Dicke stetig ab. Nach wenigen μs jedoch wird der Intensitätsabfall durch eine wesentlich größere Zeitkonstante, d. h. verlängerte Emission, überlagert. Auf dieser verzögerten Zerfallszeit soll das Hauptaugenmerk dieser Untersuchung liegen. Entsprechend Baldo *et. al* kann diese Komponente eindeutig der Triplett-Diffusion auf α -NPD zugeordnet werden. Weiterhin scheint die grüne Emission hier geringfügig früher einzusetzen (vergl. Abbildung 4.5b)). Tatsächlich hinkt der Anstieg

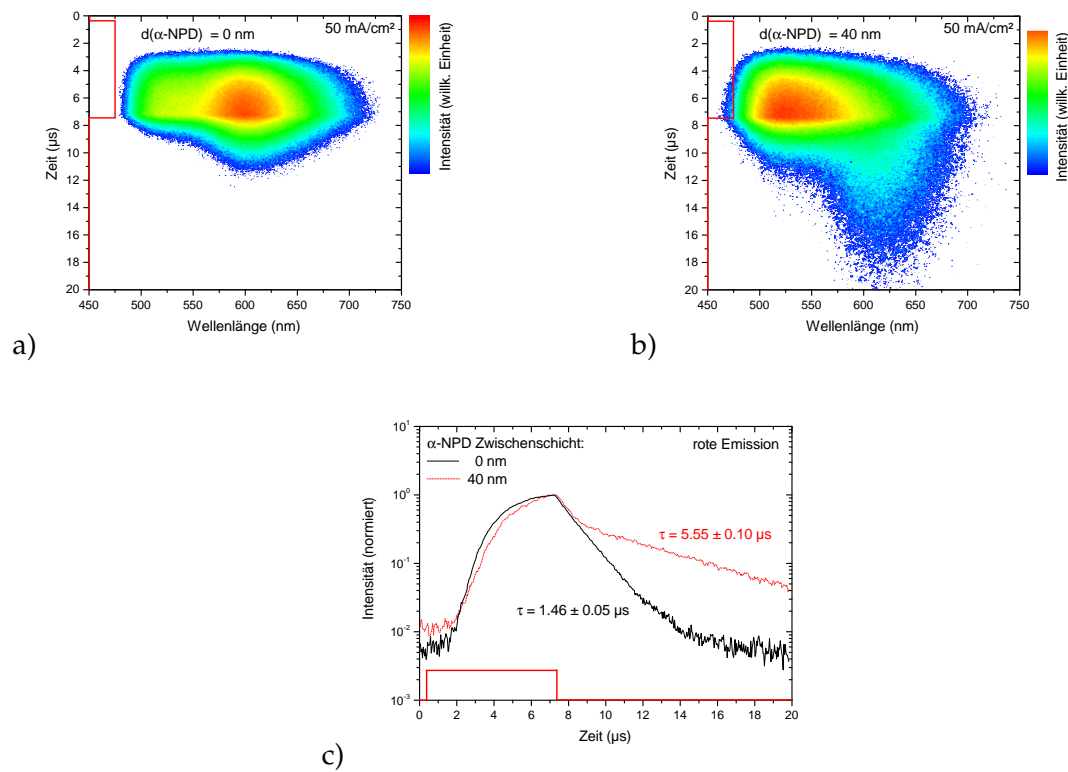


ABBILDUNG 4.6: Falschfarbenbilder a) ohne und b) mit einer 40 nm dicken α -NPD-Zwischenschicht. Die Pulslänge beträgt hier jeweils 7 μs . Analog zu Abbildung 4.5b) ist hier ein Wechsel der Maximalintensität von rot nach grün zu beobachten. Zusätzlich ist eine deutlich Nachleuchten des roten Emitters in b) zu beobachten. Wird über die Wellenlängen der roten Emission integriert, so ergibt sich der in c) gezeigte Verlauf. Die verzögerte Zerfallszeit, im Folgenden als τ bezeichnet, gibt die oben gemachten Beobachtungen mathematisch wieder. Das Profil des angelegten elektrischen Pulses wird in allen Graphen durch eine rote Linie repräsentiert.

der Probe mit Zwischenschicht in Abbildung 4.6c) leicht hinterher. Dies ist jedoch weniger dem Energietransfer als dem bevorzugtem Lochtransports der Zwischenschicht zuzuschreiben.

Die experimentell ermittelten verzögerten Zerfallszeiten der Ir(ppy)_3 - und $\text{Ir(MDQ)}_2(\text{acac})$ -Emission sind in Abbildung 4.7a) respektive b) gegen die IL-Dicke aufgetragen. So zeigt sich auch bei der grünen Emissionszone ein leichtes Nachleuchten. Vermutlich diffundieren hier Triplets von α -NPD auf Ir(ppy)_3 . Die Änderung der Zerfallszeiten ist mit knapp 30 % jedoch relativ gering. Bei $\text{Ir(MDQ)}_2(\text{acac})$ hingegen wächst die verzögerte Zerfallszeit stark mit der Dicke der Zwischenschicht an. Quantitativ lässt sich dies bei beiden Emittern durch lineare Fits beschreiben. Die Steigung ist hier für $\text{Ir(MDQ)}_2(\text{acac})$ fast zehnfach größer als für Ir(ppy)_3 . Hierbei ist anzunehmen, dass es Triplett-Exzitonen wesentlich schwerer fällt auf Ir(ppy)_3 überzugehen, da sie hier eine Energiebarriere überwinden müssen (vergl.

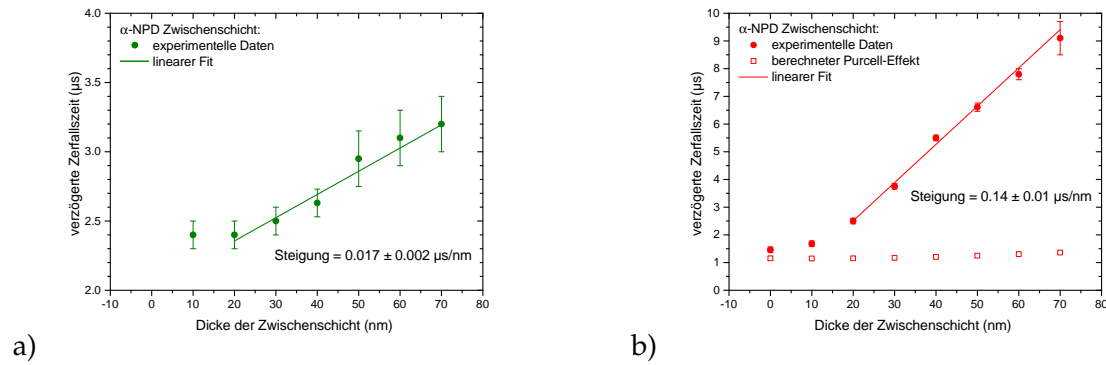


ABBILDUNG 4.7: Anstieg der verzögerten Zerfallszeiten mit der Dicke der Zwischenschicht. Zur Auswertung wurden hier die $15 \mu\text{s}$ -langen elektrischen Pulse verwendet. a) Die Emission des grünen Emittors Ir(ppy)_3 wird hierbei nur gering verlängert. b) Vergleich der gemessenen Zerfallszeit mit dem erwarteten Anstieg aufgrund des Purcell-Faktors[95]. Die experimentellen Daten können in beiden Fällen mit einem linearen Fit beschrieben werden.

Abbildung 4.4b)). Tatsächlich ist die Überwindung einer Barriere von 0.2 eV recht unwahrscheinlich. Vergleichbare Energiebarrieren wurden daher schon als Exzitonenblocker eingesetzt.[106] Die unterschiedlichen Steigungen können jedoch ebenso durch die zurückgelegte Wegstrecke begründet sein. So müssen alle in $\text{Ir(MDQ)}_2(\text{acac})$ strahlend zerfallenden Triplets, sofern sie nicht direkt hierauf gebildet wurden, mindestens die komplette Zwischenschicht zurückgelegt haben. Bei dem grünen Emittor hingegen können Exzitonen in die Zwischenschicht eindringen und wieder auf Ir(ppy)_3 übertragen werden. Die auf α -NPD zurückgelegte Wegstrecke zeigt dabei, aufgrund der willkürlichen Bewegung und isotropen Materialeigenschaften, eine gewisse Varianz auf. Entgegen der Verzögerung im roten Emittor handelt es sich hier folglich nicht um einen Mindest- sondern um eine Art Mittelwert. Hier ist anzumerken, dass die Wahrscheinlichkeit für einen Rücktransfer mit dem maximalen Abstand eines Triplett-Exzitons zur Ir(ppy)_3 : α -NPD-Grenzfläche stark abnimmt. Folglich wird eine deutliche Mehrheit der Exzitonen, welche zur verzögerten grünen Phosphoreszenz beitragen, nur geringfügig Wegstrecken auf α -NPD zurückgelegt haben. Somit ergibt sich eine deutlich geringere Änderung der verzögerten Zerfallszeit als bei $\text{Ir(MDQ)}_2(\text{acac})$.

Alle in Abbildung 4.7 gezeigten Messwerte sind bei einer elektrischen Pulslänge von $15 \mu\text{s}$ und einer angelegten Stromdichte von 50 mA/cm^2 ermittelt worden. Diese Betriebsbedingungen werden gewählt, um die bestmögliche Intensität der verzögerten Phosphoreszenz zu gewährleisten, ohne das Bauteil zu altern. Dass beide Parameter keinen Einfluss auf den Energietransfer haben, ist aus Abbildung 4.8a) zu entnehmen. Hierzu wird das Bauteil mit einer 20 nm dicken Zwischenschicht gewählt. In dem oberen Graphen wird die Stromdichte zwischen 5 und 100 mA/cm^2 variiert. Der untere Graph zeigt die Variation der Pulslänge zwischen 2 und $15 \mu\text{s}$. Sowohl für die verzögerte Emission von Ir(ppy)_3 als auch $\text{Ir(MDQ)}_2(\text{acac})$ ist hier keinerlei Abhängigkeit von den Parametern ersichtlich. Die Daten für Ir(ppy)_3 bei 5 mA/cm^2 und $2 \mu\text{s}$ können hier, aufgrund einer zu geringen Intensität, nicht

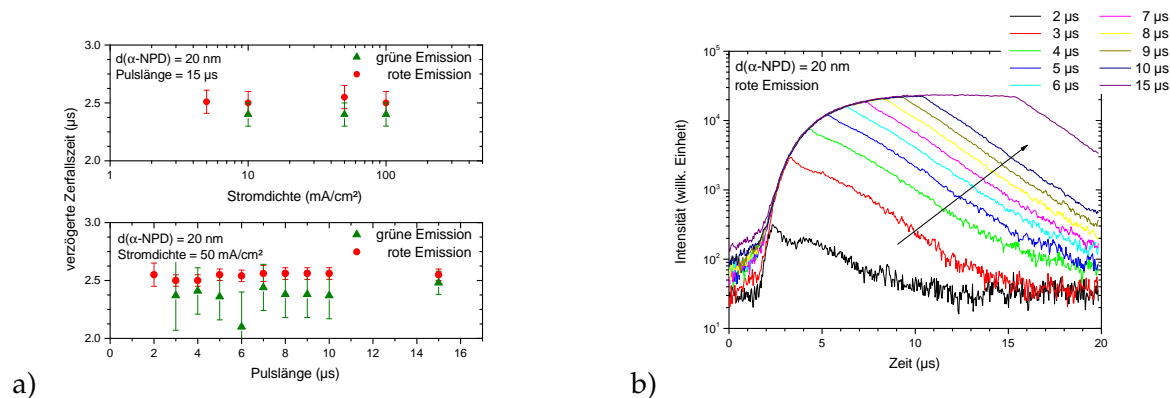


ABBILDUNG 4.8: a) Variation der Anregungsstärke (oben) und der Länge des elektrischen Puls (unten). Beide Parameter zeigen keinen Einfluss auf das Nachleuchten der grünen und roten Emission. b) Vergleich der roten Emission bei verschiedenen Pulslängen zwischen 2 und 15 μs. Die hier gezeigten Daten entsprechen den direkten Messungen und sind nicht normiert. Dabei zeigen sich keinerlei Unterschiede ob sich die Probe im Gleichgewichtszustand befindet oder nicht.

eindeutig ermittelt werden und fehlen daher. Abbildung 4.8b) zeigt die rote Emission als Reaktion auf elektrische Pulse ($j = 50 \text{ mA/cm}^2$) unterschiedlicher Pulslängen. Hieraus ist auch ersichtlich, weshalb 15 μs zur Auswertung herangezogen wird. So kann hier sichergestellt werden, dass sich in allen Proben ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Das Verhältnis aus direkter und verzögerter Emission (vergl. auch Abbildung 4.6c)) ist hier ideal, wodurch der Knick in der zeitlichen Auftragung verschwindet. Dies ermöglicht es, den zeitlichen Verlauf über nahezu die gesamte Intensität zu fitten und so möglichst genaue Zerfallszeiten zu bestimmen.

4.3 Reduzierte Bewegungsfreiheit in Mischschichten

Ein Nachteil reiner Zwischenschichten beruht auf dem bevorzugten Transport einer Ladungsträgersorte, welchen die meisten organischen Moleküle aufweisen. Bei warm-weißen OLEDs kann es zum Beispiel nötig sein, den Energietransfer auf zwei Farbstoffe einzuschränken, um die gewünschte Farbkombination zu erhalten. Hierbei muss folglich die Exzitonengeneration räumlich durch eine excitonenblockende Zwischenschicht getrennt werden. Um ein Ungleichgewicht beider Ladungsträgersorten zu verhindern, werden bipolare Zwischenschichten bestehend aus Elektronen- und Lochleitenden Materialien eingesetzt.[99, 107] Ziel der folgenden Experimente ist daher, den Einfluss eines weiteren Materials auf den Energietransfer innerhalb der Zwischenschicht zu untersuchen.

4.3.1 Einführung einer gemischten Zwischenschicht

Aufbauend auf den in Abschnitt 4.2.1 vorgestellten organischen Leuchtdioden wird hier eine gemischte Zwischenschicht betrachtet. Abbildung 4.9 zeigt den Aufbau der untersuchten

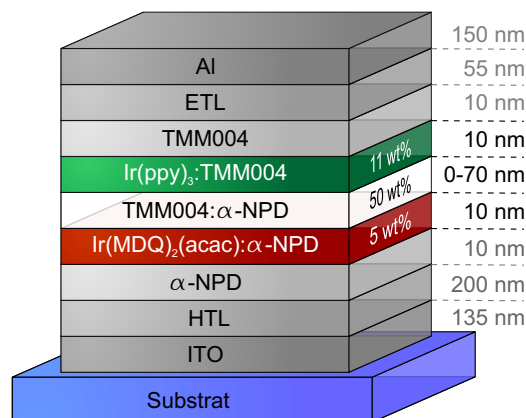


ABBILDUNG 4.9: Schichtstapel der Bauteile mit einer gemischten Zwischenschicht aus α -NPD und TMM004. Das Mischungsverhältnis ist nahezu gleich (unter der Annahme identischer Molekülmassen).

OLEDs. Um einen möglichst effizienten Elektronentransport bis zur roten Emissionszone zu gewährleisten, wird TMM004 in die Zwischenschicht integriert. Die Einführung eines bisher nicht verwendeten organischen Moleküls könnte in einer energetischen Barriere der LUMO-Niveaus resultieren und wird so vermieden. Die entsprechenden Energielevel der beteiligten Moleküle sind in Abbildung 4.10a) dargestellt. Das gewählte Mischverhältnis von 50 wt.% stellt dabei keineswegs den Anspruch an einen gleichberechtigten Transport beider Ladungsträger. Vielmehr gilt es, die Triplett-Diffusion auf α -NPD einzuschränken. Dabei ist die Differenz der Triplettenergien von ca. 0.3 eV entscheidend. Denn damit kann TMM004 zweifelsfrei als exzitonenblockende Schicht betrachtet werden.[86, 106] Die energetischen Niveaus der beteiligten Triplett-Zustände sind in Abbildung 4.10b) dargestellt. Zusammen mit den HOMO- und LUMO-Energien ergibt sich folgendes Bild: Durch den bipolaren Charakter der Zwischenschicht erfolgt eine räumliche Trennung der Exzitonengeneration. Im Detail werden die Exzitonen an der jeweiligen IL/EML-Grenzschicht gebildet. Die Bildung von Exziplexen in der Zwischenschicht gilt als sehr unwahrscheinlich, da keines der beiden Materialien bisher in diesem Zusammenhang in Erscheinung trat. Triplett-Exzitonen besitzen daher die Möglichkeit, direkt an ihrem Entstehungsort oder an der gegenüberliegenden Emissionszone strahlend zu zerfallen. Mit der Einführung von TMM004 in die Zwischenschicht wird jedoch die Anzahl der am Transport beteiligten Moleküle stark reduziert. Dies sollte sich in einer durchschnittlich längeren zurückgelegten Wegstrecke und damit verbunden stärkeren Änderung der verzögerten Zerfallszeit niederschlagen. Die blauen Pfeile in in Abbildung 4.11b) symbolisieren die beiden entgegen gerichteten Energietransfers.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien der untersuchten Proben sind in Abbildung 4.11a) dargestellt. Die Verläufe stimmen sehr gut mit den Proben in Abschnitt 4.2.1 überein. Die Leuchtdichte hingegen ist geringfügig abgesunken. Dieses Verhalten ist auch bei den Spektren in Abbildung 4.11b) zu beobachten und lässt sich vermutlich auf eine geringere Lochleitfähigkeit der Zwischenschicht zurückführen. Doch auch die Spektren selbst unterscheiden sich von den zuvor betrachteten Proben. So sinkt die rote Emission wesentlich stärker ab

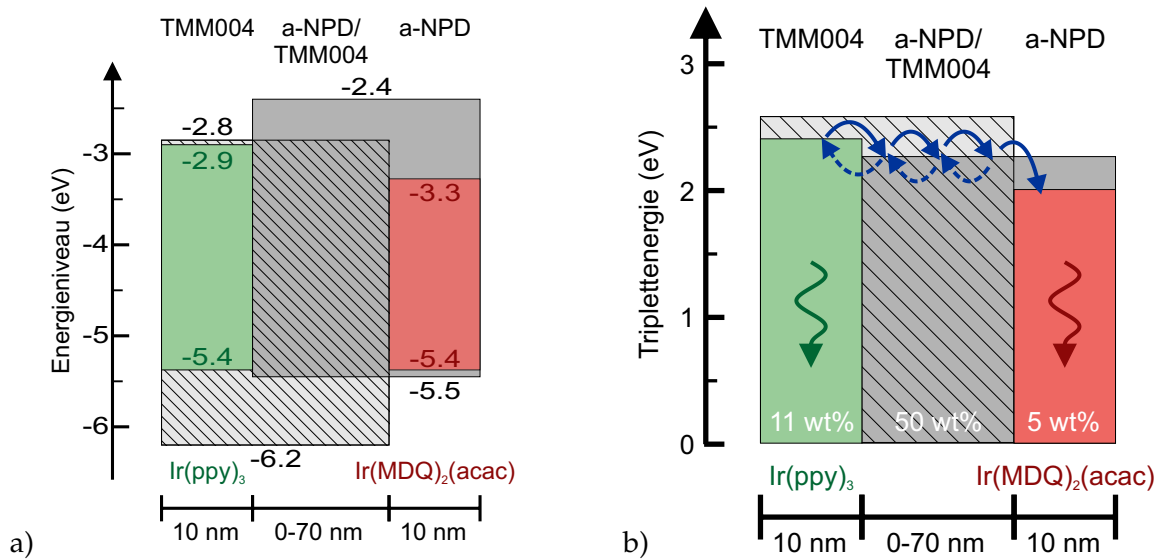


ABBILDUNG 4.10: a) Energiediagramm der Emitter und der Zwischenschicht. Entsprechend der Dotierung mit TMM004 zeigt der mittlere Teil eine Überlagerung von HOMO und LUMO beider Materialien. Durch hohe Elektronenleitfähigkeit von TMM004 wird hier eine zusätzliche Exzitonengenerationszone an der Grenzfläche zu Ir(MDQ)₂(acac) erwartet. b) Mit der Triplet-Barriere von 0.4 eV findet der Energietransfer weiterhin auf α -NPD statt (siehe Pfeile). Nun werden allerdings zusätzlich Exzitonen am rechten Rand erzeugt die ebenfalls die gesamte Zwischenschicht durchlaufen müssen. Folglich wird mit einem Anstieg der verzögerten Zerfallszeit gerechnet.

als zuvor. Dies zeigt, dass der Energietransfer hier deutlich erschwert wird, im Gegensatz zu einer reinen α -NPD-Zwischenschicht. Auch die gesteigerte Exzitonengeneration an der Ir(MDQ)₂(acac)-Grenzfläche scheint dies nicht aufzuwiegen. Doch auch die Ir(ppy)₃-Emission sinkt mit wachsender IL-Dicke ab. Dies steht in deutlichem Kontrast zu den Beobachtungen in Abbildung 4.5b). Folglich muss entweder die Anzahl der generierten Exzitonen stärker von der Zwischenschichtdicke beeinflusst werden und/oder ein beachtlicher Teil der Triplets auf α -NPD nichtstrahlend zerfallen. Weiterhin ist kein Anzeichen/Anstieg der α -NPD-Fluoreszenz zu beobachten. Zusätzlich lässt sich hier der oben genannte Ausschluss an Exzipleken bestätigen, da die Spektren sich nur aus Ir(ppy)₃ und Ir(MDQ)₂(acac) zusammensetzten.

4.3.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie einer 1:1 Mischung

Auch die zeitaufgelöste Spektroskopie offenbart eine deutliche Änderung des Energietransfers. Abbildung 4.12a) zeigt erneut die Lumineszenz, hervorgerufen durch einen 7 μ s langen elektrischen Puls, bei direktem Kontakt beider Emissionszonen. Im Vergleich hierzu ist in Abbildung 4.12b) der zeitliche Verlauf der Elektrolumineszenz bei Implementation mit einer 40 nm dicken Zwischenschicht dargestellt. Erneut zeigt sich hier eine deutliche Verlagerung der maximalen Intensität durch Abschwächung des Energietransfers von Ir(ppy)₃ nach Ir(MDQ)₂(acac). Auch die verzögerte Emission bei ca. 620 nm kann erneut als Nachweis verstanden werden, dass Triplet-Diffusion hier weiterhin eine wichtige Rolle spielt.

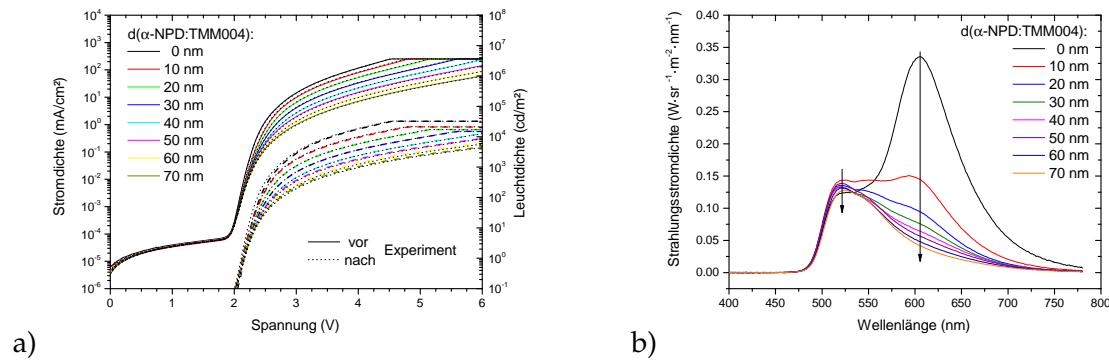


ABBILDUNG 4.11: a) Kennlinien vor (Linien) und nach (Punkte) den Experimenten. Die gute Überlagerung beider Messreihen beweist, dass trotz der hohen Stromdichten keine nennenswerte Alterung stattfand. b) Spektren der Proben mit verschiedenen Zwischenschichten. Entgegen den Beobachtungen bei reinen α -NPD-Schichten sinken hier beide Emissionen mit dem Anstieg der Dicke. Auch scheint die Singulettmission von α -NPD hier nahezu vollständig unterdrückt.

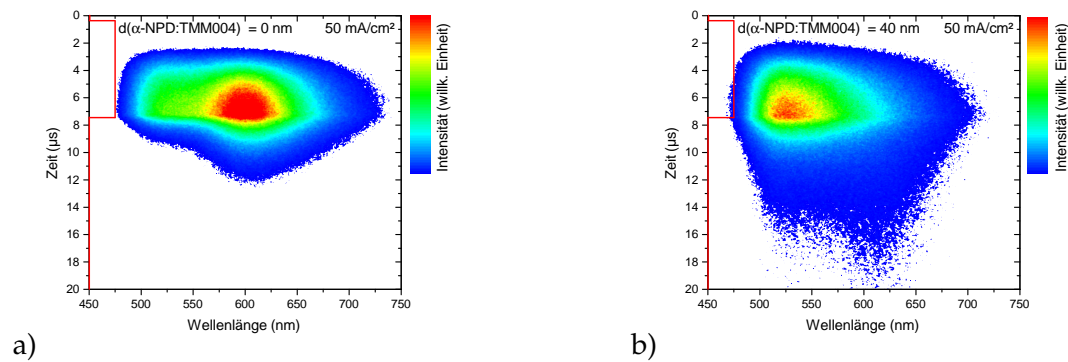


ABBILDUNG 4.12: Aufnahmen der Streak-Kamera bei Proben a) ohne und b) mit IL. Im Gegensatz zu den oben gezeigten Aufnahmen (vergl. Abbildung 4.6) verlängert sich hier auch die grüne Emission. Der Wechsel des Intensitätsmaximums von rot nach grün ist weiterhin zu beobachten.

Im Gegensatz zu Abbildung 4.7 ist hier jedoch zusätzlich eine vergleichsweise starke, verzögerte Emission des grünen Emitters zu beobachten. Verbunden mit der in Abschnitt 4.3.1 erwarteten räumlichen Trennung der Exzitonengenerationszone, sollte dieser Effekt durch Triplett-Diffusion von der $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ -Grenzfläche zur grünen EML hervorgerufen werden.

In Abbildung 4.13 wird die verzögerte Zerfallszeit beider phosphoreszenter Emitter gegen die Dicke der gemischten Zwischenschicht aufgetragen. Dabei zeigt sich für beide Farbstoffe ein nahezu linearer Anstieg mit der IL-Dicke. Die Steigung der linearen Fits ist mit $0.30 \pm 0.01 \mu\text{s}/\text{nm}$ und $0.29 \pm 0.01 \mu\text{s}/\text{nm}$ nahezu identisch. Dies bestätigt die obige Vermutung, dass sich die verzögerte grüne Emission maßgeblich durch Triplett-Exzitonen begründet, die an der roten Grenzfläche gebildet wurden. Im Mittel müssten daher alle Exzitonen die gleiche Wegstrecke in der Zwischenschicht zurücklegen, um auf einem der beiden

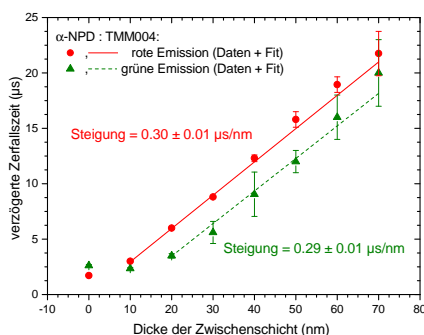


ABBILDUNG 4.13: Verzögerte Zerfallszeit gegen die Dicke der gemischten Zwischenschicht aufgetragen. Beiden Emissionen zeigen, leicht verschoben, den gleichen Anstieg. Analog zu Abbildung 4.7 lassen sich auch hier lineare Fits anwenden. Ihre Steigung ist mit $0.30 \pm 0.01 \mu\text{s}/\text{nm}$ und $0.29 \pm 0.01 \mu\text{s}/\text{nm}$ ungefähr doppelt so groß wie bei den reinen α -NPD-Zwischenschichten. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass die Bewegungsfreiheit der Exzitonen hier wesentlich stärker eingeschränkt ist.

Emittor zu zerfallen. Mit dieser Begründung wird allerdings ein identischer Verlauf der verzögerten Phosphoreszenz erwartet. Tatsächlich zeigt bereits Abbildung 4.12b) eine leicht kürzere Zerfallszeit der grünen Emission. In Abbildung 4.13 wird hier eine systematische Abweichung ersichtlich. Dies begründet sich auf dem um ca. 10 nm nach rechts verschobenen Verlauf des grünen Emittors. Dies steht im Widerspruch mit der energetischen Hürde welche ein Triplett-Exziton überwinden muss, um von α -NPD auf $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ überzugehen, denn hierbei müsste sich wenn überhaupt eine Verschiebung nach links einstellen.

4.3.3 Variation des Mischungsverhältnisses

Wie bereits erwähnt, kann eine 1:1-Mischung nicht immer einen idealen bipolaren Ladungstransport der Zwischenschicht gewährleisten. Daher soll hier in Ergänzung zu den bisher betrachteten Probenreihen der Einfluss des Mischungsverhältnisses auf den Energietransfer untersucht werden. Dazu wird der bisherige Aufbau der OLEDs beibehalten, wobei die Zwischenschicht auf 20 nm fixiert wird. Aus den bisherigen Betrachtungen ist bekannt, dass die Einführung triplettblockender TMM004-Moleküle die Diffusion erschweren. Daher wird hier die α -NPD-Konzentration der Zwischenschicht in Schrittweiten von 25 wt.% reduziert, um den Einfluss Mischungsverhältnisses herauszustellen. Auf eine reine TMM004-Schicht wird in diesem Fall verzichtet, da dies den Energietransfer vollständig unterdrücken würde und somit nicht zielführend ist. Abbildung 4.14 zeigt die Probenstruktur dieser Probenreihe.

Basierend auf den zuvor vorgestellten Beobachtungen (vergl. Abschnitt 4.2.2 und 4.3.2) soll hier speziell auf den Ladungstransport und damit verbunden die Exzitonengeneration sowie Diffusion eingegangen werden. Unterstützt werden die hier getroffenen Aussagen durch die OLED-Kennlinien und Emissionsspektren in Abbildung 4.15. Ausgehend von der reinen α -NPD-Zwischenschicht reduziert die Anwesenheit von TMM004 die Anzahl der

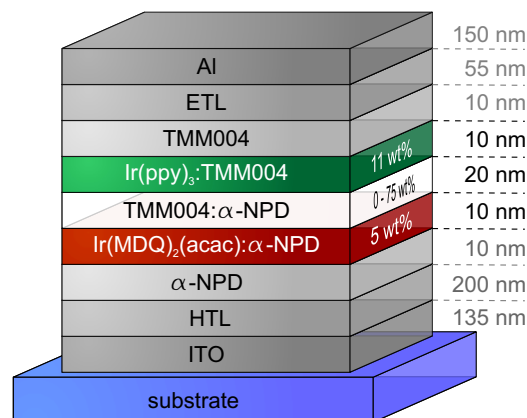


ABBILDUNG 4.14: Darstellung der Probenstruktur mit einer Variation der TMM004-Konzentration innerhalb der Zwischenschicht. Die Dicke wird dabei konstant gehalten. Gemäß den oben gezeigten Messergebnissen müsste die verzögerte Zerfallszeit mit TMM004-Anteil ansteigen.

am Energietransfer beteiligten Moleküle und erschwert somit die Triplett-Diffusion. Gleichzeitig steigert sich hier der Elektronentransport in der Zwischenschicht und das Verhältnis aus Exzitonengeneration an der roten und grünen Grenzschicht wird verschoben. Bei 100 % α -NPD wird ein Großteil der Exzitonen nahe der grünen EML gebildet. $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ -Emission (schwarze Linien) hängt folglich maßgeblich von der ungehinderten Diffusion der Triplett-Exzitonen ab. Wird der α -NPD-Anteil auf 75 wt.% reduziert (rote Linien), so sinkt damit die Exzitonengeneration an der $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Grenzschicht. Auch die Triplett-Diffusion wird durch den Zusatz von exzitonblockenden TMM004-Molekülen deutlich erschwert. Folglich wird ein Teil der Exzitonen zurück diffundieren und die $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Emission verstärken. Da in Abbildung 4.15b) ein deutlicher Anstieg der grünen Emission zu verzeichnen ist, scheint der erschwerte Energietransfer zu überwiegen. Dies wird ebenso an der $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ -Emission deutlich, welche durch den geringeren Energietransfer abnimmt, obwohl eigentlich mehr Exzitonen an der roten Grenzschicht gebildet werden sollten. Die Emission der 1:1-Mischung (grüne Linien) zeigt eine nahezu identische Form des Spektrums verglichen mit 75 wt.% α -NPD. Dies bedeutet, dass hier der reduzierte Energietransfer die veränderte Gewichtung der Exzitonengeneration ausgleicht. Gleichzeitig ist jedoch auch eine Abnahme der Gesamtintensität (Fläche unter den Spektren) zu erkennen. Diese Korrelation mit der α -NPD-Konzentration ist bei allen Proben zu erkennen. Wird die TMM004-Konzentration weiter erhöht, so ändert sich das Spektrum radikal. Innerhalb der Zwischenschicht wird der Elektronentransport bevorzugt, der Energietransfer jedoch stark unterdrückt. Als Folge daraus basieren die Spektren zu großen Teilen auf den nahe gelegenen Exzitonengenerationszonen und die $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ -Emission dominiert das Spektrum. Auch bei der Betrachtung der verzögerten Phosphoreszenz spiegelt sich der erschwerte

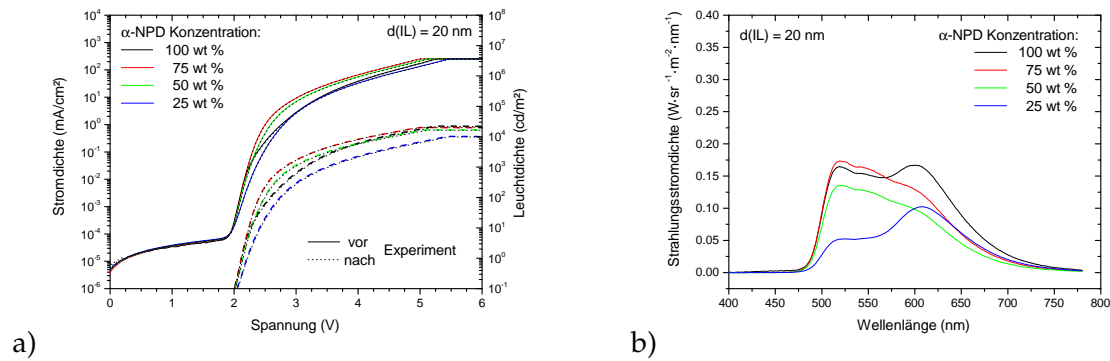


ABBILDUNG 4.15: a) Kennlinien der Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung der Zwischenschicht. Die IL-Dicke wurde hier konstant bei 20 nm gehalten. Erneut sind keine Alterungserscheinungen zu beobachten. b) Emissionsspektren der verschiedenen Proben bei einer konstanten Stromdichte von $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

Diffusionsprozess wieder. In Abbildung 4.16 sind die verzögerten Zerfallszeiten aller Proben gegen die Zusammensetzung der Zwischenschicht aufgetragen. Bei der reinen α -NPD-Zwischenschicht wird der Energietransfer nur durch die materialspezifische Diffusionskonstante reguliert. Mit ansteigender TMM004-Konzentration wird der Energietransfer deutlich erschwert. Die Triplett-Exzitonen müssen hier im Mittel eine längere Wegstrecke zurücklegen, um die gegenüberliegende Emissionszone zu erreichen und die verzögerte Zerfallszeit steigt entsprechend an. Bis zu einer 1:1-Mischung ist die relative Änderung hier näherungsweise linear. Bei lediglich 25 wt.% α -NPD innerhalb der Zwischenschicht ist der Energietransfer jedoch sehr unwahrscheinlich und die Verzögerung der Phosphoreszenz ist stark ausgeprägt. Entsprechend der Perkolationstheorie kann hier von einer starken Reduktion Exzitonenbewegungsfreiheit bei hohen TMM004-Konzentrationen ausgegangen werden. Eine detaillierte Betrachtung hierzu findet in Abschnitt 4.4.6 statt. Die eingezeichnete Linie soll hier lediglich als Hilfslinie dienen und stellt keinerlei quantitativen Anspruch dar.

Schlussendlich gilt es noch zu erwähnen, dass keine dieser Proben Anzeichen von Alterung zeigen. So sind die Kennlinien vor und nach den Experimenten identisch (vergl. Abbildung 4.15a)). Die unterschiedlichen Anstiege nach Beginn der Ladungsträgerinjektion bei ca. 2 V sollen hier nicht genauer betrachtet werden. Es sei lediglich angemerkt, dass entsprechend der SCLC-Theorie alle OLEDs bei $j = 50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ einen durch Haftstellen limitierten Ladungstransport aufweisen.[88] Da jedoch alle hier betrachteten Kennlinien, ebenso in Abbildung 4.5a) und 4.11a), dem gleichen Potenzgesetz folgen, ist eine Vergleichbarkeit gewährleistet.

4.4 Kinetische Monte-Carlo-Simulationen mittels bumblebee™

Ein wesentlicher Nachteil der experimentellen Untersuchungen ist die Tatsache, dass exzitonische Prozesse nur indirekt über die Lebenszeit bestimmt werden können. Daher sollen in dieser Arbeit zusätzlich kinetische Monte-Carlo-Simulationen herangezogen werden. Als

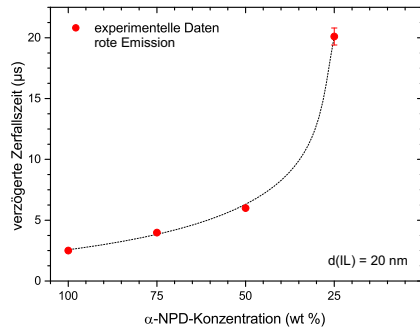


ABBILDUNG 4.16: Auftragung der verzögerten Zerfallszeit gegen die α -NPD-Konzentration innerhalb der Zwischenschicht. Mit steigendem TMM004-Anteil sinkt gemäß der Perkolationstheorie die Exzitonenbewegungsfreiheit, was wiederum zu einem Anstieg von τ führt. Die gestrichelte Linien soll lediglich als Führung dienen und hat keinerlei physikalische Relevanz.

Simulationssoftware dient hierbei bumblebeeTM des Softwareunternehmens Simbeyond B. V. mit Sitz in Eindhoven, Niederlande. Diese ist in der Lage, elektrische und exzitonische Prozesse auf molekularer Skala zu simulieren und ermöglicht so einen unmittelbaren Zugang zu Exzitonendiffusion. In einem allerersten Schritt ist es nötig, die experimentellen Resultate durch Simulationen zu reproduzieren.[141] Ziel ist es anschließend, durch Analyse der Simulationsdaten ein tieferes Verständnis zur Triplett-Diffusion zu gewinnen und materialspezifische Parameter wie die Diffusionskonstante $D_T(\alpha\text{-NPD})$ zu ermitteln.

Zu Beginn wird das in bumblebeeTM verwendete Modell vorgestellt. Abschnitt 4.4.1 stellt hier lediglich eine Zusammenfassung dar und kann wesentlich ausführlicher in [142] nachgelesen werden. Weiterhin soll auf die gewählten Materialparameter sowie ihre Bedeutung für die Simulationen eingegangen werden. Im Anschluss wird die Exzitonendiffusion mittels einiger Vereinfachungen simuliert. Die Simulationen werden dabei in verschiedenen Schritten den Experimenten angepasst und anschließend bewertet.

4.4.1 Vorstellung des verwendeten Simulationsmodells

Simulationen auf molekularer Skala müssen stets den Balanceakt aus Aussagekraft und rechnerischem Aufwand vollführen. So gilt es, einen möglichst großen Ausschnitt der Probe zu simulieren, um nahe am Experiment zu sein. Gleichzeitig muss jedoch die vorhandene Rechenleistung beachtet werden, um Simulationen in einem vertretbaren Zeitraum abzuschließen. bumblebeeTM lässt hier dem Benutzer die Wahl, die zu simulierende Anzahl an Gitterpunkten ($L_x \times L_y \times L_z$) selbst zu bestimmen. In dieser Arbeit wird die empfohlene Ausdehnung, mit $50 \times 50 \times L$, verwendet. Wobei lediglich die Dicke L der untersuchten Proben variiert wurde. Jeder Gitterpunkt repräsentiert dabei ein Molekül mit Materialeigenschaften wie z. B. Energieniveaus, Zerfallsraten und Mobilitäten. Der Abstand a zweier Gitterpunkte in jede der drei Raumrichtungen wird auf $a = 1 \text{ nm}$ festgelegt. Um Grenzflächeneffekte zu vermeiden, können periodische Randbedingungen in allen drei Raumrichtungen definiert

werden. Dies kann jedoch einen gravierenden Einfluss auf die simulierten Ergebnisse haben (vergl. Abschnitt 4.5.1). Deshalb werden in den hier betrachteten Simulationen periodische Randbedingungen nur in x- und y-Richtung vorgeschrieben.

Zu Beginn der Simulationen werden den einzelnen Gitterpunkten entsprechende Materialeigenschaften zugeordnet. Eine Zusammenfassung der hier verwendeten Parameter ist in Anhang 6 für alle betrachteten Materialien zu finden. Besonders wichtig sind hier vor allem die HOMO- und LUMO-Energielevel. Die verwendeten Parameter werden dabei als Erwartungswerte einer Gauß-Verteilung mit Standardabweichung $\sigma = 0.1$ eV behandelt. Auf eine Korrelation zwischen HOMO und LUMO wird hier verzichtet.[143] Die Loch- bzw. Elektronenenergieniveaus der verschiedenen Gitterplätze werden aus E_{HOMO} respektive E_{LUMO} bestimmt. Dazu werden die genannten Energieniveaus durch ein externes Feld, Coulomb-Wechselwirkungen mit ihren eigenen Spiegelladungen sowie ihrer Umgebung modifiziert. Nach van der Holst *et. al* genügt es, hier die benachbarten Ladungsträger mit einem Maximalabstand $R_{\text{max}} \leq 10a$ zu berücksichtigen.[144] Exzitonen werden in dieser Betrachtung als Elektron-Loch-Paar auf einem Gitterplatz angesehen. Ihre Energie ist um die Exzitonenbindungsenergie E_b reduziert. Die Bindungsenergie von Triplettzuständen werden hier auf $E_{b,T} = 1.0$ eV festgelegt.[145]

Besteht eine Schicht in dem simulierten Aufbau aus unterschiedlichen Materialien, so werden diese zufällig zugeordnet. In der Praxis werden hier deterministische Zufallszahlengeneratoren verwendet. Dies bedeutet, dass der Zufallszahlengenerator bei gleichen Anfangsbedingungen stets die identische Zahlenfolge liefert. Um dennoch eine möglichst statistische Verteilung der Moleküle zu gewährleisten, werden mehrere Simulationen mit unterschiedlichen Startbedingungen durchgeführt und anschließend berechnet. Für elektrische Bauteile werden fünf Anfangsbedingungen empfohlen. Hier wurden je nach Komplexität der Problemstellung zwischen 30 und 120 Startbedingungen verwendet. Die hohe Zahl an Simulationen zu einem Problem verfeinert weiterhin auch die Statistik der berechneten Diffusionsprozesse.

Molekulare Prozesse wie Ladungstransport, Injektion, Exzitonengeneration aber auch Dissoziation werden hier mit dem MILLER-ABRAHAMS-Formalismus berechnet.[146] Dieser beschreibt Ladungstransport in Halbleitern mit Hilfe von Hüpfprozessen. Die Hüpftrate zwischen zwei Gitterplätzen i und j lässt sich als

$$\Gamma(i, j) = \nu_0 \exp\left(-\frac{2d}{\lambda}\right) \exp\left(-\frac{|\Delta E_{ij}| + \Delta E_{ij}}{2k_B T}\right) \quad (4.10)$$

darstellen.[147] ν_0 wird analog zur ARRHENIUS-Gleichung als Frequenzfaktor bezeichnet. Der erste Exponentialterm beschreibt die Tunnelwahrscheinlichkeit als Funktion des Abstand der beteiligten Gitterplätze d . Die Zerfallslänge der Wellenfunktion wird mit [147] auf $\lambda = 0.3$ nm abgeschätzt. Der zweite Exponent beschreibt die Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie $\Delta E_{ij} = E_j - E_i$. Für genügend große Temperaturen (hier 300 K) oder eine negative Energiedifferenz wird dieser Faktor maximal eins. Gleichzeitig wird hiermit das

Überwinden einer Energiebarriere (positive Energiedifferenz) sehr unwahrscheinlich. Analog lässt sich die Dextertransferrate Γ_D von der Gitterposition i nach j mit

$$\Gamma_D(i, j) = \sqrt{k_{D,i} k_{D,j}} \exp\left(-\frac{2R_{ij}}{\lambda}\right) \exp\left(-\frac{|\Delta E_{ex,ij}| + \Delta E_{ex,ij}}{2k_B T}\right) \quad (4.11)$$

angeben, wobei hier die Transferrate eines Exzitons betrachtet wird. Der Dexter-Vorfaktor eines Materials an der Gitterposition x wird als $k_{D,x}$ bezeichnet. Entsprechend Gleichung 4.5 gilt für den Förster-Transfer:

$$\Gamma_{FRET}(i, j) = (\gamma_{r,i} + \gamma_{nr,i}) \left(\frac{R_{F,ij}}{R_{ij}}\right)^6 \exp\left(-\frac{|\Delta E_{ex,ij}| + \Delta E_{ex,ij}}{2k_B T}\right). \quad (4.12)$$

Der Försterradius $R_{F,ij}$ muss hierbei für jede Materialkombination separat angegeben werden. Aufgrund der Schichtdickenabhängigkeit der experimentellen Ergebnisse wird hier der Förster-Mechanismus für den Exzitonentransfer angewendet. Weitere molekulare Prozesse wie Γ_r , Γ_{nr} , Γ_{isc} und Γ_{risc} werden ohne Änderung in die Berechnungen aufgenommen. Verlustprozesse wie SPQ, SSA, TPQ und TTA werden in bumblebeeTM ebenso betrachtet. Dazu werden alle teilnehmenden Prozesse aufaddiert und mit einem entsprechenden Vorfaktor ξ gewichtet. Für TTA beispielsweise, welches sowohl durch Dexter- als auch Förstertransfer realisiert werden kann[114], gilt:

$$\Gamma_{TTA}(i, j) = \xi_{TTA}[\Gamma_D(i, j) + \Gamma_{FRET}(i, j)]. \quad (4.13)$$

Weiterhin ist für TTA anzumerken, dass das Annihilationsprodukt in dieser Arbeit als Triplet festgelegt wird.

Ausgestattet mit den verschiedenen Prozessen und Materialparametern setzt bumblebeeTM auf kinetische Monte-Carlo-Simulationen. Neben den Prozessen wird somit mit Hilfe der Raten ein zeitlicher Fortschritt berechnet. Der entsprechende Algorithmus soll hier vereinfacht vorgestellt werden. In einem ersten Schritt werden für jeden Ladungsträger und jedes Exziton die möglichen Prozessraten berechnet. Prozesse, die über $R_{\max} = 10a$ hinausgehen, werden als unwahrscheinlich angesehen und zur Steigerung der Simulationsgeschwindigkeit vernachlässigt. Anschließend wird per Zufallszahlengenerator eines dieser Ereignisse ausgewählt und ausgeführt. Für Ladungstransport wird beispielsweise die Position des am Prozess beteiligten Ladungsträgers angepasst. Der zeitliche Fortschritt der Simulation wird anschließend wieder per Zufallszahlengenerator bestimmt. Der Erwartungswert ist hier jedoch das inverse der Prozessrate $1/\Gamma$. Dieser Algorithmus wird dabei so oft wiederholt bis eine Endbedingung eintritt oder die Simulation abgebrochen wird. Die Simulationen dieser Arbeit werden so lange betrieben, bis kein Exziton mehr vorhanden ist. Im Anschluss müssen alle Startbedingungen wieder zusammengeführt werden. Dazu wird das arithmetische Mittel der Resultate aller Simulationen gebildet. Bei zeitabhängigen Betrachtungen werden alle relevanten Prozesse innerhalb eines gewählten Zeitfensters, hier 5×10^{-7} s, zusammengefasst.

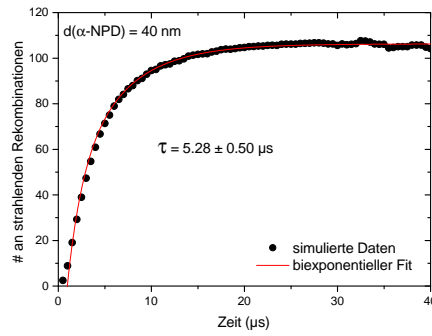


ABBILDUNG 4.17: Auswertung der kinetischen Monte-Carlo-Simulationen zur Bestimmung der verzögerten Zerfallszeit. Dabei wird die Gesamtzahl der strahlenden Rekombination in einer Emissionszone gegen den zeitlichen Verlauf aufgetragen. Die Änderung der Anzahl der strahlenden Zerfälle innerhalb eines Zeitintervalls, hier 5×10^{-7} s, ist vergleichbar mit der Emissionsintensität. Daher kann Analog zu Abschnitt 2.4.2 die verzögerte Zerfallszeit über einen exponentiellen Fit bestimmt werden.

Die für diese Arbeit wichtigste Information wird aus dem zeitlichen Verlauf der Rekombinationen gewonnen. Die Summe aller strahlenden Zerfälle innerhalb der Emissionszone ist dabei proportional zur Emission. Die relative Änderung dieser Größen in Abhängigkeit der verstrichenen Zeit entspricht somit den zeitaufgelösten Lumineszenzaufnahmen der experimentellen Untersuchungen (vergl. Abbildung 2.13b)). Da dieser Verlauf exponentiell beschrieben werden kann, gilt dies auch für dessen Integral. Folglich kann aus Abbildung 4.17 direkt die Lebenszeit der verzögerten Phosphoreszenz ermittelt werden. In den experimentellen Untersuchungen lassen sich die prompte und verzögerte Komponente deutlich trennen (vergl. Abbildung 4.6c)). Dies ist bei dieser Betrachtung jedoch nicht möglich, sodass ein biexponentieller Fit angewendet wird. In Anlehnung an Gleichung 2.15 gilt hier für die Anzahl an strahlenden Rekombinationen:

$$N(t) = N_{0,1} \exp^{-(t-t_0)/\tau_P} + N_{0,2} \exp^{-(t-t_0)/\tau} + C. \quad (4.14)$$

Die prompte Lebenszeit τ_P der Exzitonen innerhalb der Emission wird dabei auf den Bereich zwischen 1.1 und 1.55 μs beschränkt. Dies entspricht den Extremwerten der Ir(MDQ)₂(acac)-Lebenszeit bei Variation der Mikrokavität.[95] Die zweite Zerfallskonstante wird durch den Fit frei angepasst und gibt die verzögerte Zerfallszeit τ wieder. Auf die Größen für die zeitliche Verschiebung t_0 , die Startwerte $N_{0,1}$, $N_{0,2}$ und die Konstante C wird in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen. Bei Zeiten größer 30 μs sind in Abbildung 4.17 Schwankungen zu erkennen. Dies ist ein Artefakt der verschiedenen Anfangsbedingungen und wird daher bei den Fits nicht berücksichtigt.

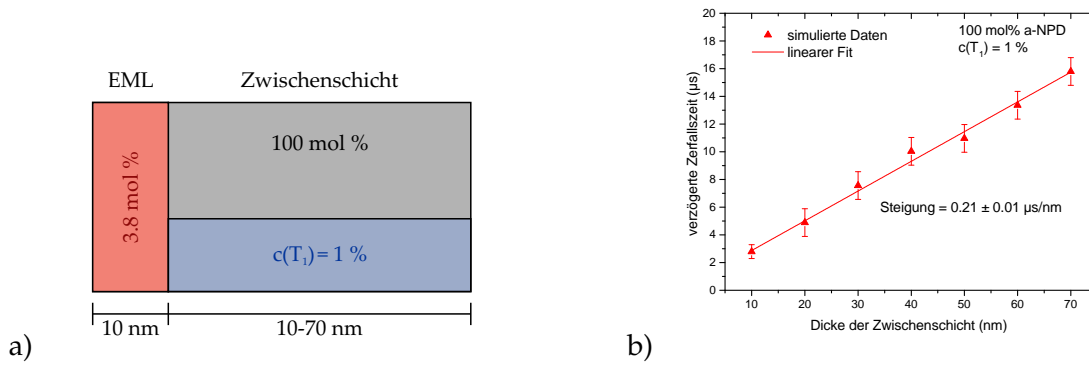


ABBILDUNG 4.18: a) Schematische Darstellung des simulierten Aufbaus. Der rote Emitter $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$, dotiert in eine 10 nm-dicke α -NPD-Schicht, dient hierbei als Emissionszone. Die Dicke der Zwischenschicht, ebenfalls bestehend aus α -NPD, wird zwischen 10 und 70 nm variiert. Als Startbedingung werden 1 % aller Gitterpunkte der Zwischenschicht mit Triplets besetzt. b) Verzögerte Zerfalls gegen die Dicke der Zwischenschicht aufgetragen. Der lineare Verlauf bestätigt phänomenologisch die experimentellen Ergebnisse.

4.4.2 Diffusion mit einer Exzitonensenke

Um den Energietransfer durch Triplettediffusion nachzustellen, wird ein vereinfachtes Modell angesetzt. Hierbei wird ein Zweischichtsystem bestehend aus Emissionszone und Zwischenschicht betrachtet. Letztere besteht vollständig aus α -NPD, während in der EML zusätzlich noch $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ mit 5 wt.% dotiert ist. Mit den molaren Massen beider Moleküle (vergl. Anhang 6) sind damit 3.8 mol % der EML-Gitterplätze mit dem roten Farbstoff besetzt. Wünsche *et. al* folgend, lassen sich zwei Randbedingungen postulieren.[130] Bereits in Abschnitt 4.2.2 wird ein Energietransfer durch Exzitonendiffusion in Richtung grüne Emissionszone als unbedeutend angesehen. Dies wird mit Hilfe der Energiedifferenz der Triplett-Niveaus argumentiert. Dass in allen experimentellen Untersuchungen eine verzögerte $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Emission zu beobachten ist, widerspricht dieser Aussage jedoch. Mit dem vorgestellten Zweischichtaufbau hingegen, können Teilchen (Ladungsträger oder Exzitonen) die Zwischenschicht nur in Richtung EML verlassen. Die gegenüberliegende Seite wird als perfekter Spiegel behandelt. Der Exzitonfluss lässt sich hier mit

$$\frac{\partial n(L)}{\partial x} = 0 \quad (4.15)$$

beschreiben. $n(L)$ bezeichnet dabei die Anzahl an Triplets bei maximaler Entfernung zur Emissionszone, am äußersten Rand einer Zwischenschicht mit Dicke L . Auf der entgegengesetzten Seite hingegen, kann der Exzitonfluss zur Emissionszone mit $\frac{\partial n(0)}{\partial x} = -kn(0)$ beschrieben werden. Dabei wird mit k der Einfangparameter bezeichnet, welcher berücksichtigt werden muss, um die Diffusionslänge L_D nicht zu unterschätzen.[148] Er beschreibt die charakteristische Länge innerhalb der $1 - (1/e)$ der Triplets auf den Emitter übertragen werden. Bei der hier verwendeten Matrix/Emitter-Kombination ist der Transfer auf den Emitter äußerst effektiv, weshalb k kaum einen Einfluss hat. In guter Näherung kann diese

Grenzfläche somit als perfekte Senke betrachtet werden. Es gilt

$$n(0) = 0. \quad (4.16)$$

Als Ausgangslage werden 1 % aller Gitterpunkte der Zwischenschicht mit Triplets besetzt. Dies entspricht einer konstanten Tripletdichte in der Zwischenschicht. Eine schematische Illustration des Aufbaus mittels Energieniveaus ist in Abbildung 4.18a) dargestellt. Eine genaue Auflistung der verwendeten Materialparameter ist in Anhang 6 zu finden. Es sei angemerkt, dass die hier eingesetzten $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ -Energieniveaus von Abbildung 4.4a) und 4.10a) abweichen. In den eben genannten Abbildungen ist offensichtlich die optische Energielücke (vergl. Energieniveaus und Triplettenergien) gezeigt. Die elektrische Energielücke entspricht hingegen dem Schwellenwert der benötigt wird, um ein ungebundenes Elektronen-Loch-Paar zu erzeugen. Für die kinetischen Monte-Carlo-Simulationen wird daher die elektrische Energielücke herangezogen, um Konsistenz mit zukünftigen elektrischen Simulationen zu gewährleisten.

Die verzögerten Zerfallsraten der einzelnen Zweischichtsysteme sind in Abbildung 4.18b) gegen die IL-Dicke aufgetragen. Die Daten weisen eindeutig einen linearen Verlauf auf und können mittels Fit beschrieben werden. Dies bestätigt, dass der beobachtete Anstieg in Abbildung 4.7 und 4.13 auf Diffusion der Exzitonen beruht. Die Steigung liegt mit $0.21 \pm 0.01 \mu\text{s}/\text{nm}$ jedoch deutlich höher als bei den Experimenten mit einer reinen Zwischenschicht. Dies ist jedoch nicht verwunderlich, da keinerlei Optimierung der Material- und Simulationsparameter vorgenommen wird.

4.4.3 Einfluss der initialen Tripletdichte

Darauf aufbauend gilt es, den Einfluss der Tripletdichte und damit verbunden der Triplett-Triplett-Annihilation auf den Diffusionsprozess zu untersuchen. Um diesen Parameter entkoppelt von Änderungen der Mischkonzentration zu betrachten, wird abermals eine reine α -NPD-IL betrachtet. Abbildung 4.19a) zeigt eine schematische Darstellung des simulierten Aufbaus. Es werden drei unterschiedliche Tripletdichten (1 %, 5 % und 10 %) als Ausgangslage gewählt. Die verzögerten Zerfallszeiten der beiden höheren Konzentrationen sind in Abbildung 4.19b) und c) gegen die IL-Dicke aufgetragen. Für die geringste Triplettkonzentration kann Abbildung 4.18b) herangezogen werden. Die Steigung des linearen Anstiegs ist innerhalb des Fehlerbereichs in allen Graphen identisch. Dies legt die Vermutung nahe, dass TTA zumindest in dem betrachteten Rahmen keinen entscheidenden Einfluss auf die verzögerte Zerfallszeit besitzt. Um dies zu überprüfen, wird der TTA-Vorfaktor ξ_{TTA} in Gleichung 4.13 variiert. Dazu wird eine 40 nm dicke Zwischenschicht bestehend aus 100 mol % α -NPD simuliert. Abbildung 4.20 zeigt den zeitlichen Verlauf der Rekombinationssumme für drei verschiedene TTA-Gewichtungen. Bei $\xi_{\text{TTA}} = 0,5$ wird die Wahrscheinlichkeit für TTA effektiv halbiert. Die verzögerte Zerfallszeit der Emissionszone hingegen bleibt davon kaum berührt. Wird Triplett-Triplett-Annihilation jedoch vollständig deaktiviert ($\xi_{\text{TTA}} = 0$),

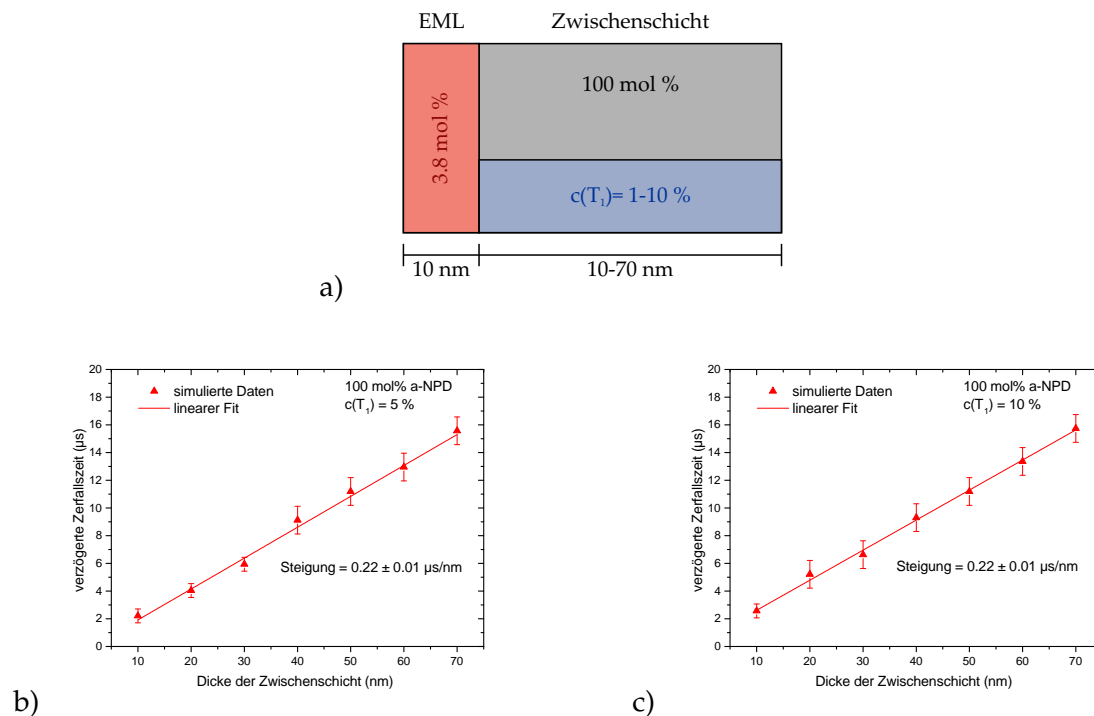


ABBILDUNG 4.19: a) Aufbau der simulierten Schichten. Die Triplettdichte wird dabei auf 5 und 10 % gesteigert, um den Einfluss von Triplet-Triplett-Annihilation auf die Diffusion zu untersuchen. b) Auswertung der kinetischen Monte-Carlo-Simulationen bei unterschiedlicher Triplettdichte. Beide Simulationen zeigen weiterhin den linearen Verlauf. Die Steigung ist, innerhalb des Fehlers, identisch zu Abbildung 4.18.

so zeigt sich ein deutlicher Anstieg von τ . Analog zu den experimentell bestimmten verzögerten Zerfallszeiten muss τ auch hier als Mittelwert angesehen werden.[130] Da die Exzitonen zu Beginn gleichmäßig über die Zwischenschicht verteilt sind, müssen diese unterschiedliche Strecken zurücklegen. Exzitonen nahe der Emissionszone können rasch auf diese übergehen und strahlend zerfallen. Sie sind somit kaum von TTA beeinflusst. Müssen Triplets hingegen große Teile der Zwischenschicht zurücklegen, benötigen sie auch entsprechend lange. Je länger dieser zeitliche Rahmen ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit einer nichtstrahlenden Deaktivierung mittels TTA. Folglich erreichen hier deutlich weniger Exzitonen die EML. Die verzögerte Zerfallszeit schiebt daher zu geringeren Zeitskalen. Wird jedoch TTA vollständig abgeschaltet, so kommt es zu einem Ausgleich der Verhältnisse und die verzögerte Zerfallszeit steigt deutlich an. Dies scheint jedoch ein absoluter Extremfall zu sein, da selbst eine Halbierung der TTA-Wahrscheinlichkeit keine merkliche Auswirkung auf die verzögerte Zerfallszeit besitzt. Folglich kann eine Beeinflussung durch Variationen der Triplettdichte für die hier gezeigten Simulationen ausgeschlossen werden. Daher wird der TTA-Vorfaktor ξ_{TTA} aus Gleichung 4.13 weiterhin konstant bei eins belassen.

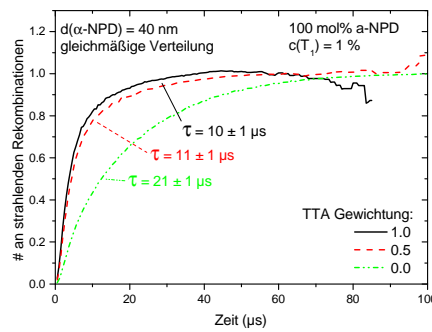


ABBILDUNG 4.20: Zeitlicher Verlauf der strahlenden Rekombination mit unterschiedlichem TTA-Vorfaktor ξ_{TTA} (vergl. Gleichung 4.13). Der Einfluss dieses Verlustprozess wird dabei halbiert bzw. vollständig unterdrückt.

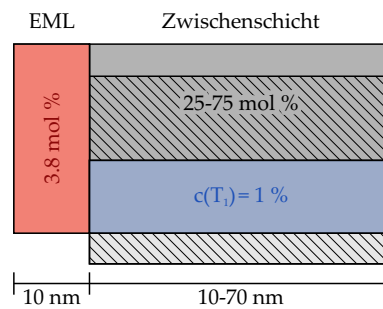


ABBILDUNG 4.21: Simulationsaufbau mit einer Exzitonensenke (EML) und dotierter Zwischenschicht. Die TMM004-Moleküle der Zwischenschicht gelten aufgrund des hohen Triplett-niveaus als exzitonblockend und können somit am Diffusionsprozess nicht teilnehmen. Die α -NPD-Konzentration sinkt hier in 25 mol %-Schritten.

4.4.4 Diffusion in gemischten Zwischenschichten

Auf diesen Ergebnissen aufbauend, soll der Einfluss von TMM004 innerhalb der Zwischenschicht simuliert werden. Dazu wird, analog zu Abschnitt 4.3.3, die α -NPD-Konzentration auf 75, 50 und 25 mol % reduziert. Eine schematische Darstellung des Aufbaus ist in Abbildung 4.21 gezeigt. Die Ausgangslage, wobei 1 % aller α -NPD-Gitterplätze mit Triplett-Exzitonen besetzt sind, gilt weiterhin. Die Gesamtzahl der simulierten Exzitonen nimmt somit mit steigender TMM004-Konzentration ab. Dies hat jedoch einen Einfluss auf die Genauigkeit der Auswertung, da weniger Prozesse berechnet werden und die Berechnungen somit stärker von der Statistik abweichen können. Die hohe Anzahl an Startbedingungen - hier 120 - relativiert diesen Effekt jedoch, sodass die Werte weiterhin als vertrauenswürdig angesehen werden können. Entsprechend der Definition in Gleichung 4.11 ist das Überwinden einer energetischen Barriere sehr unwahrscheinlich. Für den Übergang von $T_1(\alpha\text{-NPD}) \rightarrow T_1(\text{TMM004})$ nimmt die letzte Exponentialfunktion in dieser Gleichung um elf Größenordnungen ab. Ein Energietransfer auf TMM004 kann daher ausgeschlossen werden. Die Bewegungsfreiheit der Exzitonen ist damit in dem gleichen Rahmen wie in den

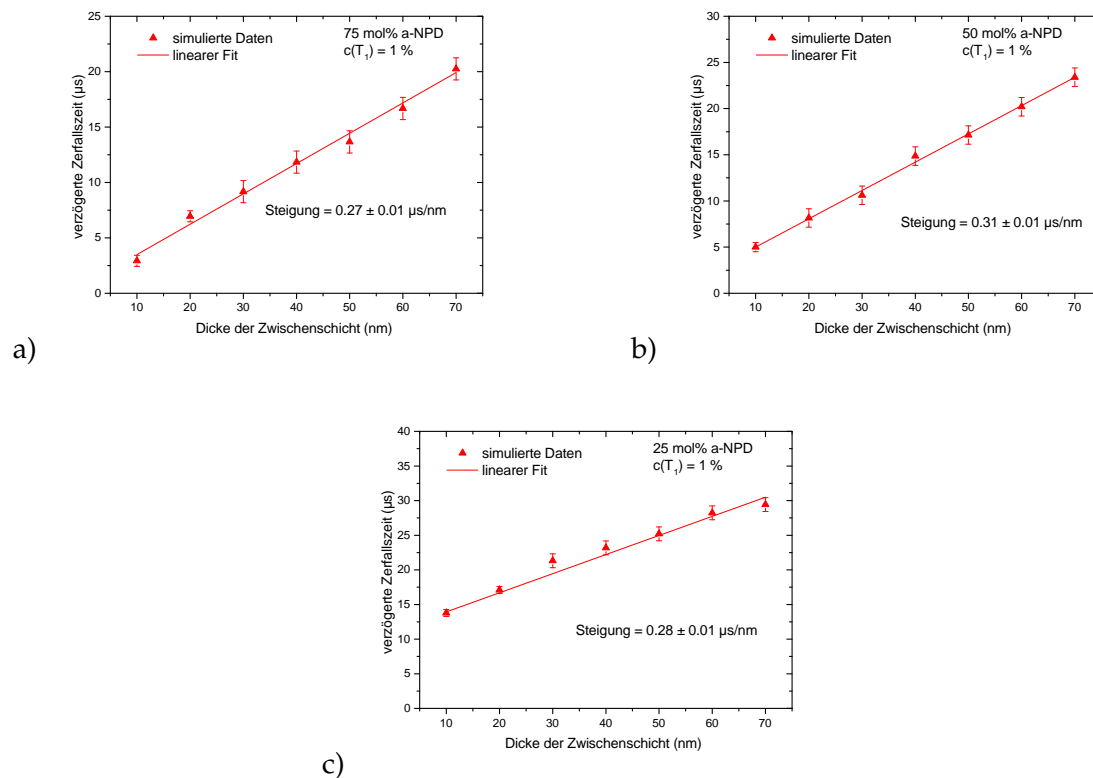


ABBILDUNG 4.22: Resultate der Simulationen mit variierender Konzentration der Zwischenschicht. Der lineare Verlauf ist in bei allen Graphen deutlich zu erkennen. Mit der steigender TMM004-Konzentration sinkt die Zahl der am Diffusionsprozess beteiligten Gitterplätze, was sich in einem Anstieg der verzögerten Zerfallszeit äußert.

realen Bauteilen eingeschränkt. Abbildung 4.22 zeigt die Auswertung der verschiedenen simulierten Bauteile. In Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten ist hier ebenso ein linearer Anstieg der verzögerten Zerfallszeit zu beobachten. Weiterhin nimmt die Steigung zusammen mit der TMM004-Konzentration zu (vergl. Abbildung 4.22a) und b)). Auch dieser Effekt ist im Experiment zu erkennen und bestätigt die Wirkung von TMM004 auf den Diffusionsprozess. Allerdings lässt sich hier nicht die Verdoppelung der Steigung zwischen der reinen und gemischten (50 mol %) Zwischenschicht beobachten. Weiterhin zeigt Abbildung 4.22c) die nahezu gleiche Steigung wie in a). Anhand der experimentellen Beobachtungen sowie den Abbildungen 4.18b), 4.22a) und b) wird jedoch bei 75 % TMM004 eine stärkere Abhängigkeit der IL-Dicke erwartet. Folglich ist davon auszugehen, dass dieses Zweischichtmodell nicht vollständig in der Lage ist, das Experiment wiederzugeben.

Dieser Eindruck erhärtet sich, wenn das Triplettprofil der Simulationen herangezogen wird. In Abbildung 4.23 sind Triplettprofile der Zwischenschichten mit 100 und 25 mol % α-NPD-Konzentration gegenübergestellt. Bei den Daten handelt es sich um die, sowohl über die komplette simulierte Zeit als auch jede Position einer $1 \times 50 \times 50$ dicken Schicht, gemittelte Intensität. Um die Werte besser zu vergleichen, werden beide Graphen normiert dargestellt. Die hier gezeigten Simulationen entsprechen jeweils einer IL-Dicke von 40 nm. Die

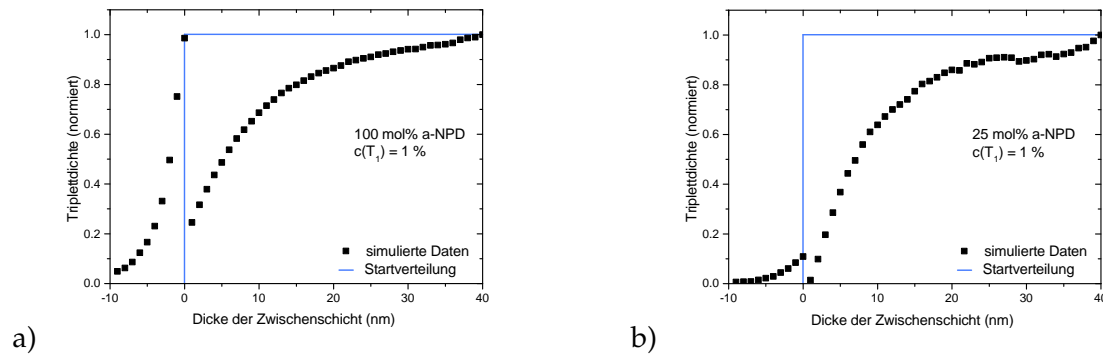


ABBILDUNG 4.23: Tripletprofil der a) reinen α -NPD und b) gemischten Zwischenschicht mit einer Dicke von 40 nm. Zu Beginn der Simulation sind die Exzitonen in der Zwischenschicht gleichverteilt (blaue Linien). Im weiteren Verlauf können die Triplets entweder nichtstrahlend in der Zwischenschicht zerfallen oder auf die EML ($-10 < x \leq 0$) übergehen. Die gegenüberliegende Seite ($x = 40$) wird als perfekter Spiegel betrachtet, weshalb $\frac{\partial n(40 \text{ nm})}{\partial x} = 0$ gelten muss. Die simulierten Daten hingegen zeigen eine deutliche Abnahme der Triplettichte an dieser Grenzfläche, besonders deutlich in b) zu erkennen.

EML/IL-Grenzfläche wird in dieser Auftragsung auf $x = 0$ festgesetzt. Die Abnahme der Triplettichte in der EML erfolgt, in Übereinstimmung mit [130] exponentiell. Die sogenannte Einfanglänge k , d. h. der Abstand zur Grenzfläche in der die Triplettichte auf $1/e$ abfällt, ist hier mit $k \sim 3 \text{ nm}$ jedoch nur halb so groß. Die Randbedingung in Gleichung 4.16 kann somit als näherungsweise zutreffend angesehen werden. So wird die Triplettichte bei $x = 1$ sehr klein bzw. verschwindet vollständig (vergl. Abbildung 4.23a) und b) respektive). Dass dieser Wert bei der reinen α -NPD-Zwischenschicht von Null verschieden ist, darf der zeitlichen Mittelung in Verbindung mit der hohen Exzitenbeweglichkeit zugeschrieben werden. Bei 75 wt.% TMM004 hingegen, wird der Exzitonentransfer deutlich gestört, sodass maßgeblich die Triplets nahe der Grenzschicht zur EML übergehen. Die übrigen Triplets sind hier nicht in der Lage den entstehenden Gradienten auszugleichen, was im zeitlichen Mittel in einer stärkeren Krümmung des Tripletprofils und einer verschwindenden Triplettichte nahe der Grenzschicht resultiert. An der gegenüberliegenden Grenzfläche $x = 40$ wird die Triplettichte jedoch maximal. Die Steigung müsste hier nach Gleichung 4.15 jedoch verschwinden. Die Verläufe der simulierten Triplettichten weisen hier allerdings einen Anstieg, welcher bei 25 mol % α -NPD besonders ausgeprägt auftritt, auf. Die genaue Ursache dieses Phänomens ist zum Zeitpunkt dieser Arbeit noch nicht geklärt. Die Informationen hierzu wurden bereits an die Entwickler von bumblebee™ weitergeleitet. Mit Blick auf die verzögerte Ir(ppy)_3 -Emission gilt es jedoch, das Simulationsmodell zu erweitern, um dem Experiment näher zu kommen und dieses Phänomen zu umgehen.

4.4.5 Analytische Beschreibung mittels Diffusionsgleichung

Obwohl die Simulationen in Abschnitt 4.4.2 nicht in der Lage sind die Experimente quantitativ zu reproduzieren, können hieraus wichtige Erkenntnisse gezogen werden. So zeigt

sich in allen diskutierten Simulationen, dass der lineare Anstieg der verzögerten Zerfallszeit auf Exzitonendiffusion zurückgeführt werden kann. Eine mathematische Formulierung der hier betrachteten Simulationen stammt von Prof. Dr. Reinder COELHOORN von der TU Eindhoven und soll im Detail erklärt werden. Mit Hinblick auf die Schlussfolgerung, die Emission einer zweiten EML zu berücksichtigen, wird gleich von einem Dreischichtsystem ausgegangen (vergl. Abbildung 4.4).

Zu Beginn muss die Ausgangslage ($t = 0$) einer gleichmäßigen Verteilung der Triplets auf die Zwischenschicht dargestellt werden. Exzitonen welche zu den Grenzflächen gelangen, werden innerhalb weniger nm auf die Emitter übertragen, wo sie deutlich schneller zerfallen.[130] Die Emissionszonen lassen sich somit als perfekte Exzitonensenken annähern (vergl. Gleichung 4.16). Die Verteilung der Triplets $n_{\text{ex}}(x)$ auf die betrachteten organischen Schichten entspricht somit einer Rechtecksfunktion. Für eine Zwischenschicht der Dicke L gilt somit

$$n_{\text{ex}}(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } x \leq 0 \\ n_{\text{ex},0} & \text{für } 0 < x < L \\ 0 & \text{für } x \geq L \end{cases} \quad (4.17)$$

Mathematisch lässt sich dies über eine Fourierreihe aus ungeraden Harmonischen beschreiben $n_{\text{ex}} \sim [\sin(ax) + \frac{1}{3}\sin(3ax) + \frac{1}{5}\sin(5ax) + \dots]$. Mit Einbindung einer zeitlichen Komponente $n_{\text{ex}}(t) = e^{(-bt/\tau)}$ folgt als Ansatz

$$n_{\text{ex}}(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \left[\frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{n\pi}{L}y\right) dy \right] \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \cdot \exp\left[-D\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 t\right] \right\}. \quad (4.18)$$

Der Parameter a wird aus den Randbedingungen ermittelt, während sich b direkt aus der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial n_{\text{ex}}(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_{\text{ex}}(x, t)}{\partial x^2} \quad (4.19)$$

ergibt. Hierbei wird erneut der Zusammenhang $L_D = \sqrt{D\tau}$ herangezogen. Der erste Term $\frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{n\pi}{L}y\right) dy$ in Gleichung 4.18 verschwindet dabei, gemäß der Fouriersynthese, für gerade n . Mit fortlaufender Zeit t verliert die Exponentialfunktion für höhere n stets an Bedeutung und vereinfacht die Lösung zunehmend. Für längere Zeiträume gilt somit

$$n_{\text{ex}}(x, t) = \frac{4}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right) \cdot \exp\left[-D\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 t\right], \quad (4.20)$$

was der niedrigsten Ordnung $n = 1$ entspricht. Die Tripletdichte an einem bestimmten Ort fällt also exponentiell mit der verstreichenden Zeit ab. Der zeitliche Verlauf der Emission einer idealen Emissionszone (siehe Grenzbedingung) lässt sich damit durch den Exzitonfluss Φ durch die Grenzfläche wiedergeben. Für die Grenzfläche bei $x = 0$ gilt beispielsweise

$$\Phi(0, t) = D \left. \frac{dn_{\text{ex}}}{dx} \right|_{x=0}. \quad (4.21)$$

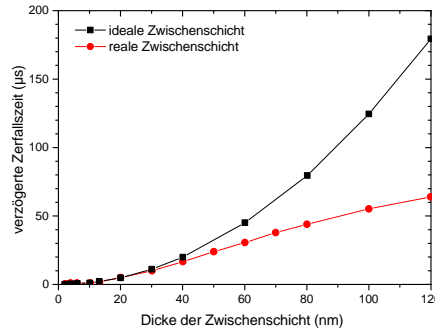


ABBILDUNG 4.24: Berechneter Verlauf der verzögerten Zerfallszeit in Abhängigkeit der IL-Dicke bestehend aus α -NPD. Entsprechend Gleichung 4.20 ist, im Idealfall $\Gamma_{\text{nr}} = 0$, ein quadratischer Anstieg $\tau \sim L^2$ zu beobachten. In der Realität können jedoch nichtstrahlende Zerfälle in der Zwischenschicht nicht ausgeschlossen werden. Die verzögerte Zerfallszeit wächst folglich in dem betrachteten Bereich nahezu linear an.

Diese Darstellung ist gleichbedeutend mit Abbildung 4.17. Die verzögerte Zerfallszeit hängt somit quadratisch von der Dicke der Zwischenschicht ab $\tau \sim L^2$. Abbildung 4.24 zeigt diesen Zusammenhang exemplarisch für eine Diffusionskonstante $D = 3.25 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Bisher wurde jedoch stets von einem idealen Diffusionsprozess ausgegangen, wobei keinerlei Exzitonen in der Zwischenschicht zerfallen. Für nichtstrahlende Zerfallsprozesse innerhalb der Zwischenschicht muss der Lösungsansatz aus Gleichung 4.18 um den Faktor $e^{-t/\tau_{\text{nr}}}$ erweitert werden. Für die verzögerte Zerfallszeit bedeutet dies

$$\tau_{\text{real}}(L) = \frac{1}{\frac{1}{\tau_{\text{nr}}} + \frac{D\pi^2}{L^2}} \quad (4.22)$$

Dieser Ausdruck ist in Abbildung 4.24 für eine nichtstrahlende Zerfallszeit $\tau_{\text{nr}} = 100 \text{ µs}$ dargestellt. Dabei zeigt sich in dem hier betrachteten Rahmen der IL-Dicke ein nahezu linearer Verlauf, wie er auch im Experiment und den Simulationen beobachtet werden kann. Es gilt hierbei anzumerken dass Gleichung 4.18 auch für den asymmetrischen Fall in Abschnitt 4.4.2 herangezogen werden kann. Dazu muss lediglich der zu betrachtende Bereich auf $L_{\text{asym}} = L_{\text{sym}}/2$ beschränkt werden.

4.4.6 Diffusion mit zwei Exzitonsenken

In Abschnitt 4.4.2 und 4.4.5 wird vor allem auf die Herkunft des linearen Anstiegs der verzögerten Zerfallszeit eingegangen. Mit Blick auf Abbildung 4.7a) und den Problemen in Abbildung 4.23, gilt es den simulierten Aufbau um eine zusätzliche Emissionszone zu erweitern. Eine exakte Reproduktion des Experiments mit Ir(ppy)_3 ist hierbei jedoch nicht möglich. So ist mit bumblebeeTM, analog zu TMM004, ein Exzitonentransfer von α -NPD auf Ir(ppy)_3 nahezu ausgeschlossen. Zur experimentellen Untersuchung des Energietransfers

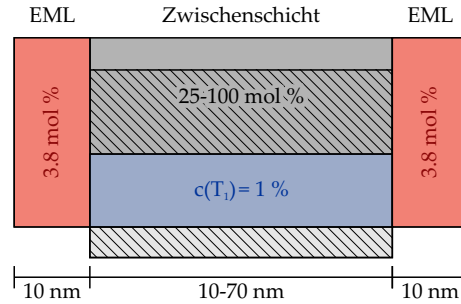


ABBILDUNG 4.25: Simulierter Aufbau mit zwei, durch eine Zwischenschicht, getrennte Emissionszonen. Ein Energietransfer auf Ir(ppy)₃ lässt sich in bumblebeeTM allerdings, aufgrund der Energiebarriere, nicht realisieren. Somit wird hier erneut Ir(MDQ)₂(acac) eingesetzt.

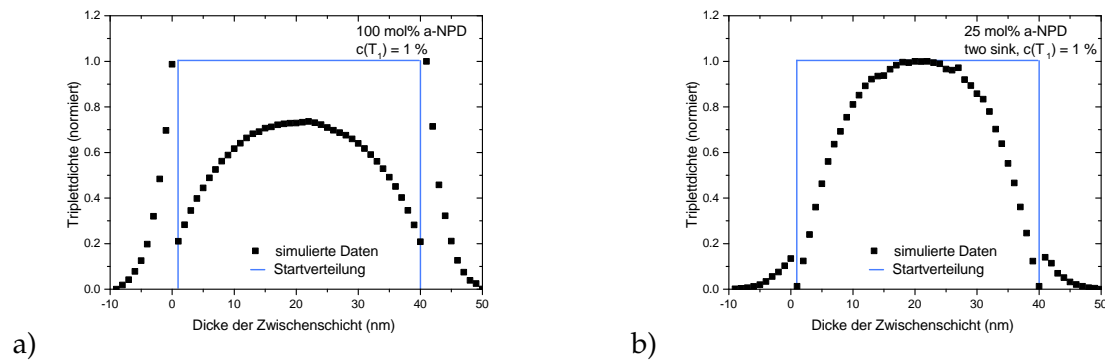


ABBILDUNG 4.26: Gemitteltetes Triplettprofil des Dreischichtsystems mit a) reine α -NPD und b) gemischter Zwischenschicht. Die IL-Dicke beträgt 40 nm und wird jeweils von 10 nm EML eingeschlossen. Zu Beginn der Simulation sind die Exzitonen in der Zwischenschicht gleichverteilt (blaue Linien). Im weiteren Verlauf können die Triplets entweder nichtstrahlend in der Zwischenschicht zerfallen oder auf eine der EMLs ($-10 < x \leq 0$ oder $40 < x \leq 50$) übergehen. Entsprechend den mathematischen Vorraussagen in Abschnitt 4.4.5 sinkt die Exzitonendichte an den Grenzflächen ab und ist ansonsten symmetrisch.

dürfen, um die EMLs deutlich zu unterscheiden, die Emissionsspektren keinen nennenswerten Überlapp aufweisen.[149] Bei den kinetischen Monte-Carlo-Simulationen hingegen können die Emissionszonen räumlich getrennt ausgewertet werden, weshalb in beiden EMLs Ir(MDQ)₂(acac) als Emitter genutzt werden kann. Abbildung 4.25 zeigt den Dreischichtaufbau mit unterschiedlichen α -NPD-Konzentrationen der Zwischenschicht. Die TMM004-Konzentration wird dabei in 25 mol %-Schritten gesteigert. Erneut ist die Triplettedichte auf 1 % aller α -NPD-Gitterplätze festgesetzt.

Mit Bezug auf die Grenzflächenproblematik in Abschnitt 4.4.4 soll hier zuerst die Triplettverteilung in der Zwischenschicht betrachtet werden. In Abbildung 4.26 ist die gemittelte Triplettverteilung zweier Simulationen gegen die Position in der Zwischenschicht aufgetragen. Hier wird eine 40 nm dicke Zwischenschicht bestehend aus 100 und 25 mol % α -NPD miteinander verglichen. Zur besseren Übersichtlichkeit werden beide Graphen normiert.

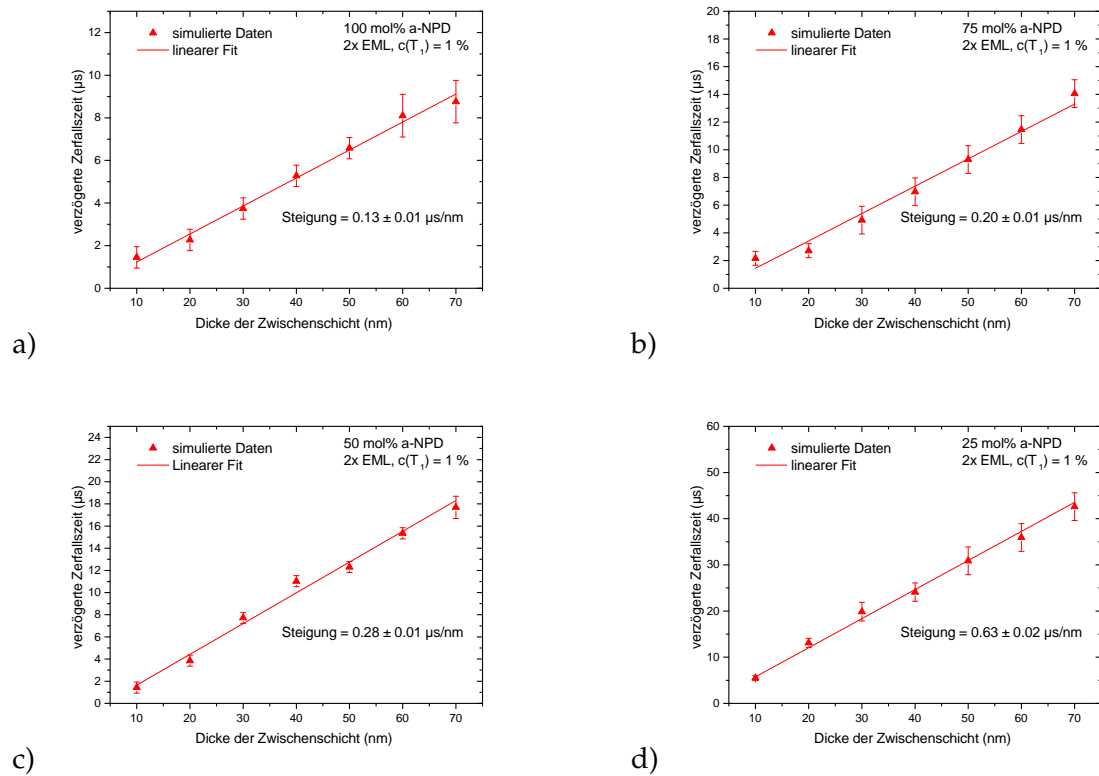


ABBILDUNG 4.27: Auftragung der verzögerten Zerfallszeiten gegen die Dicke der Zwischenschicht. Da es sich in Abbildung 4.25 um ein symmetrisches Problem handelt, sind die Resultate der linken und rechten EML identisch. Der Anstieg der Geradensteigung zeugt erneut von einem erschwerten Diffusionsprozess.

Die blauen Linien entsprechen dabei erneut der Triplettdistribution zu Beginn der Simulationen. Der prinzipielle Verlauf stimmt dabei sehr gut mit den Berechnungen in Abschnitt 4.4.5 überein. So sinkt die Triplettdichte innerhalb der IL bei beiden Simulationen an den Grenzflächen ab, während die EMLs erneut einen exponentiellen Abfall aufweisen. Beides wird als Randbedingung dieses Aufbaus diskutiert. Dass die Maxima bei den reinen Schichten in dem EMLs liegen, zeugt von dem ungehinderten Exzitonentransfer der reinen α -NPD-Zwischenschicht. So sind im zeitlichen Mittel die EML-Schichten deutlich stärker bevölkert als die Zwischenschicht. In Abbildung 4.26b) hingegen dreht sich dieses Verhältnis um. Dies bedeutet, dass hier nur sehr wenig Triplets zu den Emissionszonen gelangen und ein Großteil der Exzitonen in der Zwischenschicht nichtstrahlend zerfällt. Wird die Darstellung auf den Bereich $-10 < x \leq 20$ reduziert, so ist der in Abschnitt 4.4.2 erwartete Verlauf zu beobachten. Dies zeigt, dass das zuvor diskutierte Problem einer perfekt spiegelnden Grenzfläche hier erfolgreich umgangen ist. Das eingeführte Dreischichtmodell ist folglich wesentlich besser zur Nachstellung der experimentellen Gegebenheiten geeignet.

Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abbildung 4.27 zusammengefasst. Da es sich bei

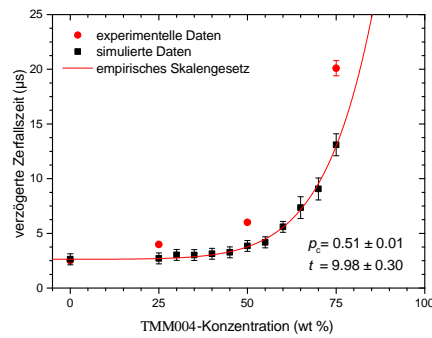


ABBILDUNG 4.28: Anstieg der verzögerten Zerfallszeit einer 20 nm dicken Zwischenschicht mit der TMM004-Konzentration. Zum Vergleich sind hier nochmals die Datenpunkte aus Abbildung 4.16 dargestellt. Das Perkollationslimit wird hier durch ein empirisches Skalengesetz bestimmt.[150]

diesen Berechnungen um einen symmetrischen Aufbau handelt, sind die Daten der beiden Emissionszonen stets identisch (Vergleich hier nicht gezeigt). Entsprechend den Berechnungen in Abschnitt 4.4.5 ist hier abermals ein linearer Anstieg der verzögerten Zerfallszeit mit der IL-Dicke zu beobachten. Ebenso wächst die Steigung erneut mit zunehmender TMM004-Konzentration an. Speziell die Verdoppelung von $0.13 \pm 0.01 \mu\text{s}/\text{nm}$ auf $0.28 \pm 0.01 \mu\text{s}/\text{nm}$ spiegelt die experimentellen Beobachtungen exakt wieder (vergl. Abbildung 4.7b) und 4.13). Es ist dabei noch nicht geklärt, ob die Simulationen das Experiment perfekt beschreiben oder die Übereinstimmung der Zahlenwerte nur zufällig ist. Daher sei vorerst von letzterem Fall auszugehen. Bei einer Steigerung der TMM004-Konzentration von 50 auf 75 mol % wird die Steigung abermals verdoppelt. Der deutliche Sprung auf $0.63 \pm 0.02 \mu\text{s}/\text{nm}$ entspricht dabei verglichen mit Abbildung 4.22 eher den Erwartungen.

So wird die Bewegungsfreiheit mit abnehmender α -NPD-Konzentration immer weiter eingeschränkt. Den Triplettexzitonen fällt es daher zunehmend schwerer, einen Pfad durch die Zwischenschicht zu finden (vergl. Abbildung 4.26). Dies deutet darauf hin, dass bei 75 mol % TMM004 die sogenannte Perkollationsschwelle (engl. percolation limit) p_c von α -NPD bereits unterschritten wurde. Dieser Wert beschreibt hier die Minimalkonzentration, unterhalb derer keine zusammenhängende Kette aus α -NPD-Molekülen die beiden Emissionszonen verbindet.[151] Auf dieses Problem bezogen bedeutet dies, dass unterhalb p_c die Exzitonendiffusion stark eingeschränkt wird. Um diesen Aspekt zu überprüfen, wird die α -NPD-Konzentration einer 20 nm dicken Zwischenschicht in 5 mol %-Schritten variiert. Abbildung 4.28 zeigt den Anstieg der verzögerten Zerfallszeit mit der Konzentration der TMM004-Moleküle. Zum Vergleich sind hier erneut die experimentellen Daten eingetragen (rote Punkte). Die Resultate der Simulationen liegen hier zwar unterhalb der gemessenen verzögerten Zerfallszeiten, der allgemeine Trend wird jedoch qualitativ abgebildet. Eine aussagekräftige Analyse der Perkollationsschwelle ist für die experimentellen Messwerte wegen der geringen Anzahl an Konzentrationen aber nicht möglich. Die Punktdichte der simulierten

Ergebnisse hingegen ist ausreichend. In der Literatur werden zwei unterschiedliche Ansätze zur Bestimmung von p_c für Hüpfprozesse verfolgt. Dabei hat sich sowohl das MILLER-ABRAHAMS-Modell[146, 147, 152, 153] als auch das empirische Skalengesetz[154–156] bewährt. Ha *et. al* konnten jedoch zeigen, dass letzteres oberhalb des Perkulationslimits eine sinnvolle Näherung des MILLER-ABRAHAMS-Modells ist.[150] Für diese Ergebnisse in Abbildung 4.28 wird das Skalengesetz

$$\sigma \sim (p - p_c)^t \quad (4.23)$$

verwendet. Dabei beschreibt σ , in Analogie zur elektrischen Hüpfleitung, die Hüpfleitfähigkeit der Exzitonen. Der Anteil an α -NPD innerhalb der Zwischenschicht wird mit p beschreiben. Die genaue physikalische Bedeutung des sogenannten kritischen Exponenten t ist allerdings bisher noch ungeklärt. Das besagte Modell wurde hier anhand der leichteren Zugänglichkeit der Perkolationsschwelle p_c gewählt. Der Fit in Abbildung 4.28 beschreibt die Daten äußerst genau. Dies ist allerdings nicht verwunderlich, da die Simulationen auf dem MILLER-ABRAHAMS-Modell basieren. Das entsprechende Perkulationslimit ergibt sich zu $p_c = 0.51$. TMM004 beginnt folglich erst ab 50 wt.% die Exzitonendiffusion stark zu beeinflussen. Ein vergleichbares Resultat kann auch für die Mischung organischer Polymere in OLED gefunden werden.[157]

4.4.7 Rekonstruktion der experimentellen Gegebenheiten

Während in den vorangegangenen Simulationen stets eine gleichverteilte Exzitondichte in der Zwischenschicht untersucht wird, ist diese Annahme bei den elektrischen Experimenten abwegig. Hier ist es üblich, die räumliche Ausbreitung der Exzitonengenerationszone dem Produkt der beiden Ladungsträgerdichten gleichzusetzen. Entsprechend wird hier ein exponentieller Abfall des Triplettprofils mit dem Abstand zur Grenzfläche angenommen.[130, 134, 158] Da ein solches Profil nicht als Ausgangslage für bumblebeeTM gewählt werden kann, wird hier eine Vereinfachung vorgenommen. So werden die Triplets gleichmäßig auf eine 10 nm dicke Generationszone (engl. generation layer, Abk. GL) verteilt. Abbildung 4.29a) und b) zeigen die simulierten Zweischichtsysteme mit dem gewählten Triplettprofil. Um die grüne und rote Emission aus Abbildung 4.7 separat zu simulieren, wird die Generationszone abwechselnd an den äußeren Randbereichen der Zwischenschicht positioniert. Die Tripletttdichte in dieser Zone wird hierbei auf 10 % erhöht, um weiterhin eine glaubwürdige Auswertung der verzögerten Zerfallszeit zu gewährleisten. Abbildung 4.29c) und d) zeigen die Auswertung der verzögerten Zerfallszeiten aufgetragen gegen die Dicke der Zwischenschicht. Für $d = 10$ nm sind die hier gezeigten Simulationswerte identisch zu Abbildung 4.19b). Erneut zeigen beide Graphen einen linearen Anstieg, der auf Tripletttdiffusion schließen lässt. Die Steigung ist dabei erwartungsgemäß größer wenn die Exzitonen die komplette Zwischenschicht durchwandern. Die Abhängigkeit der verzögerten Zerfallszeit von der Dicke der Zwischenschicht in Abbildung 4.29c) kann als direkter Nachweis der Erklärung von Abbildung 4.7a) angesehen werden. Auf die genauen Werte wird hier aufgrund

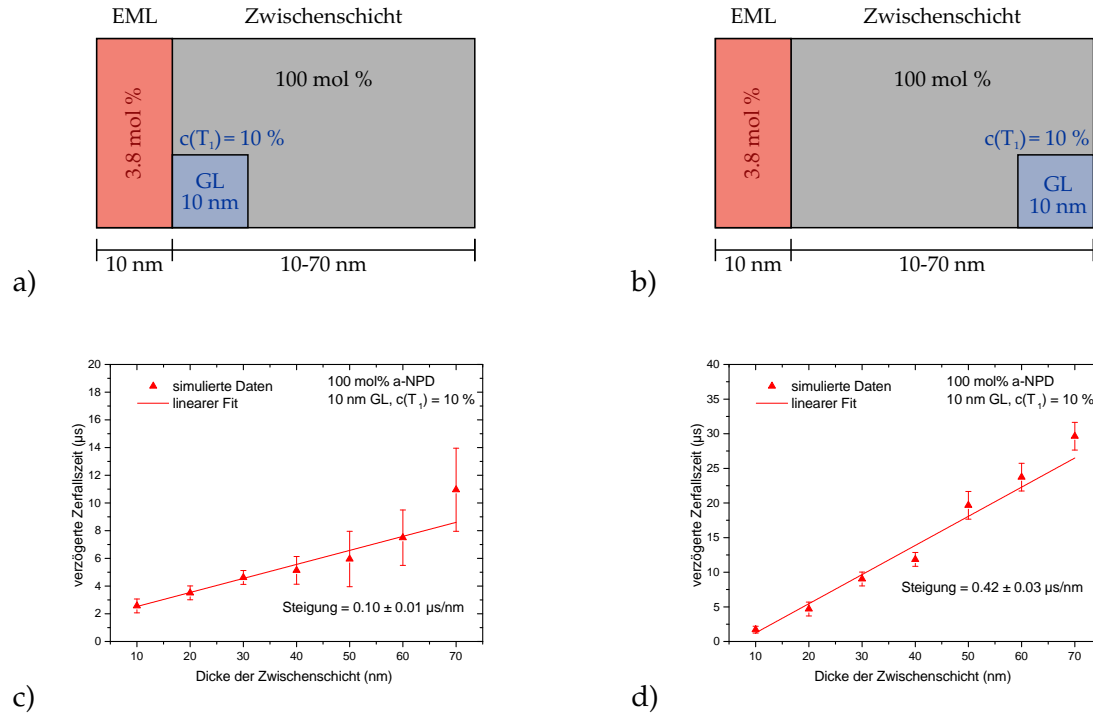


ABBILDUNG 4.29: Eingrenzung der Triplettverteilung auf 10 nm innerhalb der Zwischenschicht. Die Position soll hier den Einfluss auf die a) grüne und b) rote Emissionszone aus Abbildung 4.7 simulieren. c) und d) zeigen den Anstieg der verzögerten Zerfallszeiten mit der Dicke der Zwischenschichten. Hierbei zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen c) direktem Kontakt zur Generationszone und d) Diffusion durch die Zwischenschicht.

der in Abschnitt 4.4.2 behandelten Problematik mit spiegelnden Grenzflächen jedoch nicht näher eingegangen.

Wie in Abschnitt 4.4.6 schafft hier eine weitere EML Abhilfe. Zusätzlich werden so die beiden Fälle zusammengeführt und es ergibt sich der Aufbau in Abbildung 4.30a). Prinzipiell sollten sich hier die eben betrachteten Ergebnisse widerspiegeln. Tatsächlich ist auch hier die Steigung der verzögerten Zerfallszeit bei direktem Kontakt von GL und EML wesentlich geringer. Mit $0.04 \pm 0.01 \mu\text{s}/\text{nm}$ und $0.37 \pm 0.03 \mu\text{s}/\text{nm}$ liegen die Steigungen in Abbildung 4.30b) und c) um einen Faktor zehn auseinander. Dies ist, im Rahmen der Genauigkeit, identisch zu den experimentellen Beobachtungen in Abschnitt 4.2. Weitere Erkenntnisse lassen sich aus dem Vergleich mit den Zweischichtsimulationen in Abbildung 4.29 gewinnen. So nimmt die Steigung bei direktem Kontakt von Generations- und Emissionszone hier ein wenig ab. Dies ist eine direkte Folge der zweiten EML. Bei dem oben genannten Beispiel können Exzitonen nur in der einen Emissionszone strahlend zerfallen, egal wie weit sie in die Zwischenschicht diffundieren. Bei diesem Aufbau wandert ein beachtlicher Teil der Exzitonen zur zweiten EML. Die Wahrscheinlichkeit für ein Triplett, nahe der gegenüberliegenden Emissionszone umzudrehen, ist somit wesentlich geringer. Folglich nimmt die mittlere Strecke, welche ein Exziton in die Zwischenschicht wandert bevor es umkehrt und in der linken EML strahlend zerfällt, ab. Es ergibt sich somit eine kleinere effektive verzögerte Zerfallsrate

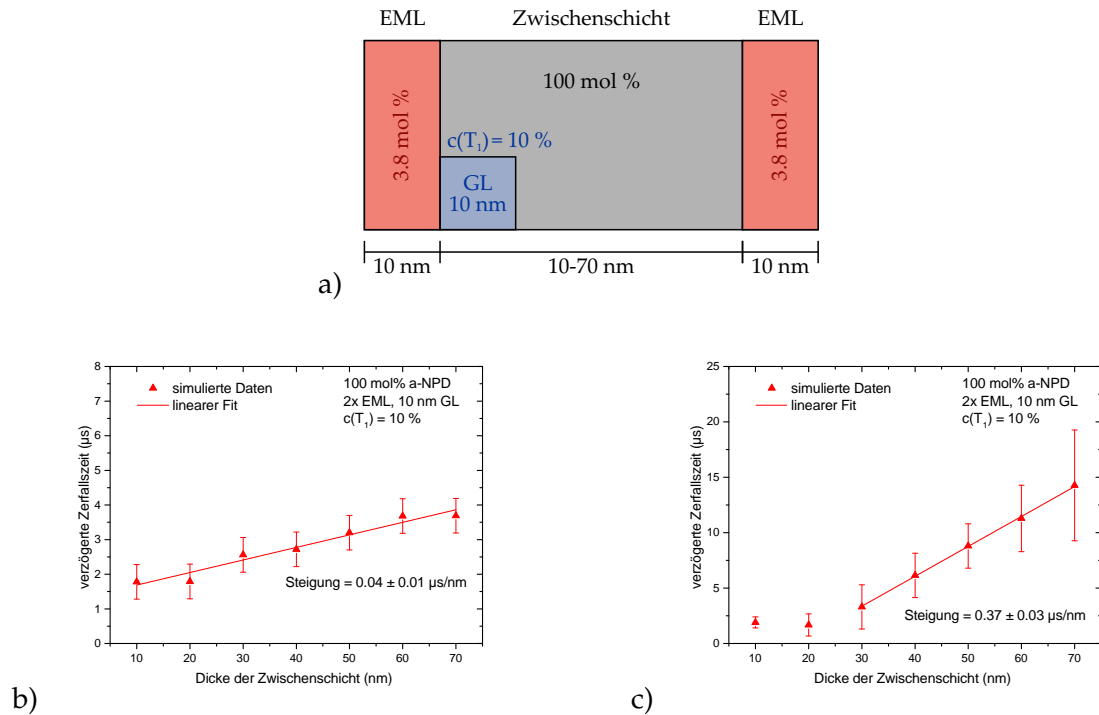


ABBILDUNG 4.30: a) Nachstellung der experimentellen Bauteile aus Abschnitt 4.2.1. Die Emissionszone mit direktem Kontakt zur GL repräsentiert hierbei die grüne EML. Aufgrund des dominanten Lochtransports auf α -NPD, können Exzitonen nur nach Diffusion durch die Zwischenschicht in der rechten EML zerfallen. Die verzögerten Zerfallszeiten sind für a) die „grüne“ b) „rote“ Emissionszone gegen die IL-Dicke aufgetragen. Beide Verläufe, sowie die relativen Unterschiede ihrer Steigungen, geben die experimentellen Resultate exakt wieder.

und damit ein flacherer Anstieg als in Abbildung 4.29c). Weiterhin fällt auf, dass die Steigung der gegenüberliegenden Emissionszone im Rahmen der Genauigkeit unverändert ist. Bemerkenswerterweise beginnt die verzögerte Zerfallszeit hier aber erst ab einer IL-Dicke von ca. 25 nm anzusteigen. Im Experiment ist dieser Effekt ebenfalls zu beobachten (vergl. Abbildung 4.7b)), wenn auch wesentlich weniger stark ausgeprägt. Der Einfluss der zweiten Emissionszone in direkter Nähe zur Generationszone auf den Diffusionsprozess lässt sich somit auf eine Verschiebung des linearen Anstiegs zu größeren IL-Dicken beschränken. Für eine 10 nm dicke Zwischenschicht handelt es sich hier um einen symmetrischen Aufbau mit gleichmäßiger Exzitonverteilung; die verzögerte Zerfallszeit beider EMLs ist somit identisch. Bei $d(IL) = 20$ nm hingegen ist die rechte Emissionsschicht nicht mehr in direktem Kontakt zur Generationszone. Mit einem isotropen Diffusionsprozess in *bumblebee*TM ist die Wahrscheinlichkeit eines Triplets, in die rechte EML zu gelangen, größer, je weiter es sich in der Zwischenschicht befindet. Dies bedeutet, Exzitonen nahe an der linken Emissionszone werden mit weitaus größerer Wahrscheinlichkeit in dieser strahlend zerfallen. Die effektive Weglänge, welche Triplettexzitonen zurücklegen müssen, um in die rechte EML zu gelangen, ist damit reduziert. Da trotz anwachsender IL-Dicke die Position der Generationszone unverändert bleibt, wird die effektive verzögerte Zerfallszeit für alle Schichtdicken gleichermaßen verringert. Mit der gewählten Auftragung in Abbildung 4.30c) äußert sich

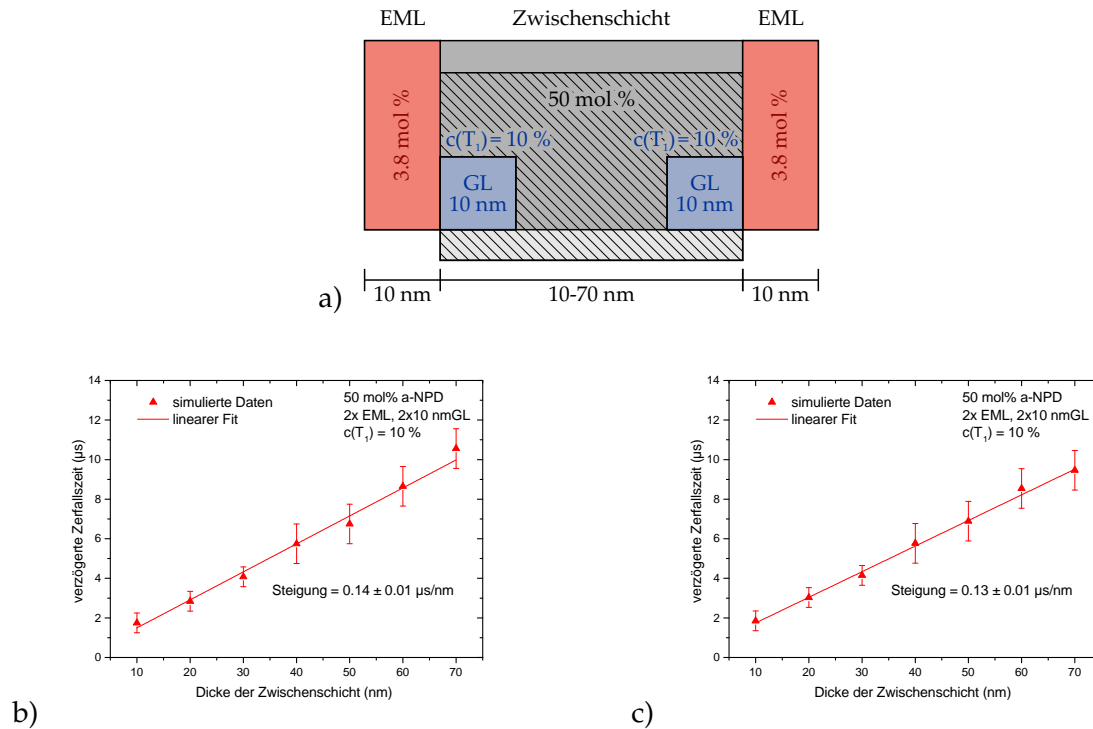


ABBILDUNG 4.31: a) Angepasster Aufbau der Simulation an die in Abschnitt 4.3.1 vorgestellten Proben. Aufgrund der gemischten Zwischenschicht wird ein bipolarer Ladungstransport angenommen. Dementsprechend wurden hier zwei Generationszonen, angrenzend zu den EMLs, gewählt. b) & c) Darstellungen der verzögerten Zerfallszeiten gegen die Dicke der Zwischenschicht. Die Steigungen beider Verläufe ist hier, aufgrund der Symmetrie, identisch.

dies durch eine Verschiebung zu größeren Schichtdicken. In Abwesenheit einer Emissionszone in direktem Kontakt zur GL tritt dieser Effekt wiederum nicht auf und es folgt der in Abbildung 4.29d) beobachtete Verlauf.

Mit der Einführung von 50 mol % TMM004 sinkt zum einen die Beweglichkeit der Exzitonen, es steigt allerdings auch der Elektronentransport in der Zwischenschicht an. Aus den Beobachtungen in Abschnitt 4.3.2 wird geschlossen, dass Exzitonengeneration an beiden Grenzflächen stattfindet. Um dies in den kinetischen Monte-Carlo-Simulationen zu reproduzieren wird eine zusätzliche Generationszone eingeführt. Der Aufbau ist in Abbildung 4.31a) nachzuvollziehen. Die Triplettdichte ist weiterhin auf die α -NPD-Gitterplätze beschränkt. Mit der Einführung von 50 mol % TMM004 ist die Gesamtzahl der Triplettexzitonen daher identisch zu den vorangegangenen Simulationen. Ebenso ist hier anzumerken, dass die Zwischenschicht bis zu einer Dicke von 20 nm gleichmäßig mit Triplets besetzt ist. Die verzögerten Zerfallszeiten beider Emissionszonen sind in Abbildung 4.31b) und c) dargestellt. Da es sich bei dem beschriebenen Aufbau um ein symmetrisches Konstrukt aus EML, GL und IL handelt, ist es nicht verwunderlich, dass die Steigungen identisch sind. Die geringe Abweichung basiert auf der händischen Auswertung und Problematik der Zufallszahlengeneratoren. Dass die Steigung hier mit $0.14 \pm 0.01 \mu\text{s/nm}$ wesentlich geringer ist als in Abbildung 4.30c) verwundert jedoch. So wird anhand von Abbildung 4.7b) und

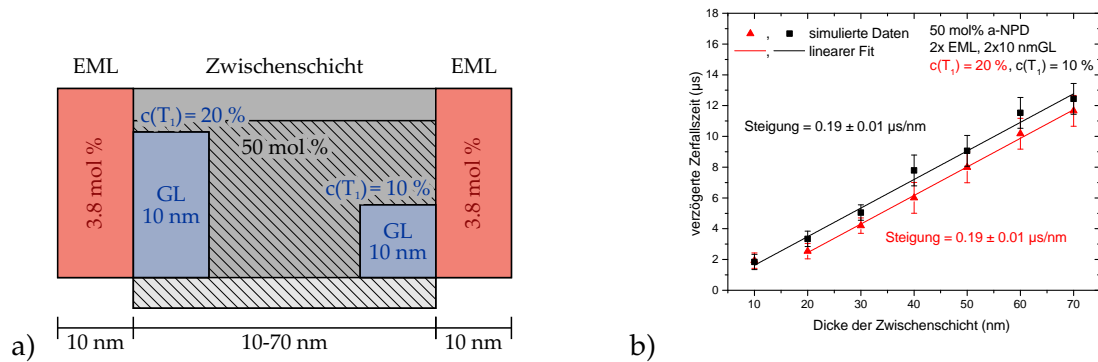


ABBILDUNG 4.32: a) Asymmetrische Gewichtung der Exzitonengenerationszonen mit der Annahme eines weiterhin lochdominierten Ladungstransports in der gemischten Zwischenschicht. b) Darstellung der linken (rote Dreiecke) und der rechten (schwarze Quadrate) Emissionszonen und ihrer verzögerten Zerfallszeit. Analog zu den experimentellen Ergebnissen zeigt sich hier eine Verschiebung des linearen Verlaufs.

4.13 eine Verdoppelung der Steigung erwartet. Dass bumblebee™ prinzipiell in der Lage ist diesen Zusammenhang zwischen reiner und gemischter Zwischenschicht zu reproduzieren, wird in Abbildung 4.27 gezeigt. Folglich muss beim Übergang auf diesen Simulationsaufbau ein weiterer Effekt hervorgerufen werden, der so im Experiment nicht vorkommt. Eine weiterführende Untersuchung steht zum Zeitpunkt dieser Arbeit noch aus.

Auf Grundlage der symmetrischen Betrachtung in Abbildung 4.31 ist hier kein Unterschied beider Emissionszonen auszumachen. Daher muss in Anlehnung an die experimentellen Beobachtungen in Abbildung 4.13 die Symmetrie in dem Simulationsaufbau gebrochen werden. Aufgrund der Tatsache, dass bei Zwischenschichten mit 50 wt.% TMM004 weiterhin die grüne Emission überwiegt (vergl. Abbildung 4.11b)), ist ein dominanter Lochtransport anzunehmen. Folglich muss die Exzitonengeneration an der Grenzfläche zur Ir(ppy)_3 -dotierten Emissionszone wesentlich stärker sein. Bei den kinetischen Simulationen wird dies mit einer Verdoppelung der Triplettedichte verwirklicht. Der Multiplikationsfaktor ist dabei hier willkürlich, da keine exakten Daten aus dem Experiment gewonnen werden können. Eine schematische Skizze des geänderten Simulationsaufbaus und seiner Folgen für die Exzitonendiffusion ist in Abbildung 4.32 dargestellt. Erneut ist die Steigung der verzögerten Zerfallszeiten in beiden Emissionszonen identisch. Mit $0.19 \pm 0.01 \mu\text{s/nm}$ ist hier allerdings im Vergleich zu der symmetrischen Betrachtung eine deutliche Änderung bemerkbar. Die genaue Ursache hierfür ist noch nicht geklärt. Eventuell hat aber TTA doch einen größeren Einfluss als bisher vermutet. Während die Steigung weiterhin in beiden EMLs identisch ist, zeigen die linearen Verläufe eine Verschiebung. Zwar stimmen die Datenpunkte im Rahmen ihrer Genauigkeit weiterhin überein, ein allgemeiner Trend ist jedoch auszumachen. Dieser Effekt lässt sich abermals mit den effektiven Weglängen erklären. So speist sich die verzögerte Lumineszenz der Emissionszonen aus Triplettexzitonen beider Generationszonen. Der zeitliche Verzug, mit dem Exzitonen in die EML gelangen, ist bei direktem Kontakt wesentlich geringer (vergl. Abbildung 4.30). Die effektive zeitliche Verzögerung ergibt sich folglich aus der Superposition aller Exzitonen. Im Falle der rechten Emissionszone (schwarze

Quadrate) wird ein größerer Teil der Triplets die gesamte Zwischenschicht durchlaufen haben. Somit zeigt sich hier ein linearer Anstieg beginnend bei 10 nm IL-Dicke. Bei der linken Emissionszone (rote Dreiecke) hingegen ist der Anteil an Exzitonen in direkter Nähe zur EML wesentlich größer. Als Folge hieraus wird die effektive verzögerte Zerfallszeit reduziert. In Abbildung 4.32b) zeigt sich dies als eine Verschiebung zu größeren Schichtdicken. Die verzögerte Zerfallszeit bei 10 nm zeigt hier allerdings einen Minimalwert, der in keiner bisherigen Simulation unterboten wurde. Das Verhältnis der Exzitonen mit unterschiedlicher Herkunft und zurückgelegter mittlerer Wegstrecke spielt hier folglich keine Rolle. Da in Abbildung 4.13 die Verschiebung deutlich größer ist, muss der Unterschied der Exzitondichte im Experiment noch größer sein. Ein exakter Wert lässt sich hieraus jedoch nicht extrahieren.

4.5 Bewertung der experimentellen und simulierten Resultate

In Verbindung mit den experimentellen Beobachtungen verschaffen die kinetischen Monte-Carlo-Simulationen wichtige Erkenntnisse über Exzitonendiffusion in OLEDs. Bevor jedoch eine zusammenfassende Bewertung der bisherigen Ergebnisse gemacht werden kann, muss auf die Aussagekraft von *bumblebee*TM eingegangen werden.

4.5.1 Fehleranfälligkeit und Aussagekraft der Simulationen

Um verlässliche Aussagen aufgrund kinetischen Monte-Carlo-Simulationen treffen zu können, muss jeder Einfluss betrachtet und bewertet werden. Für *bumblebee*TM gilt es hier drei Einwirkungen zu unterscheiden. Potentielle Fehlerquellen umfassen die:

- mangelhafte Reproduktion statistischer Prozesse durch Zufallszahlengeneratoren.
- Fortpflanzung inkorrektur Simulationsparameter.
- menschliche Komponente, in Form von händischer Auswertung oder Wahl der Abbruchkriterien.

Die Beurteilung dieser Aspekte soll in dieser Reihenfolge vollzogen werden. Die Problematik von Zufallszahlengeneratoren wird bereits in einer vorangegangenen Betrachtung beschrieben. So wird bereits mit dem Startwert die Zahlenfolge dieser Funktion vorgegeben. Um dennoch statistische Prozesse möglichst unverfälscht wiederzugeben, gilt es möglichst viele Berechnungen durchzuführen. Zur Realisierung großer Simulationsschritte sind hier zwei Ansätze möglich. Zum einen kann die Simulation über einen längeren Zeitraum laufen. Hierbei muss jedoch stets ein Kompromiss aus Praktikabilität und Nutzen gefunden werden. Steht jedoch genügend Rechenleistung zur Verfügung, kann ein alternativer Ansatz gewählt werden. So können auch mehrere parallele Simulationen mit unterschiedlichen Startwerten durchgeführt werden, um einer statistischen Verteilung näher zu kommen. In beiden Fällen würde jedoch eine unendliche Anzahl an Prozessschritten benötigt,

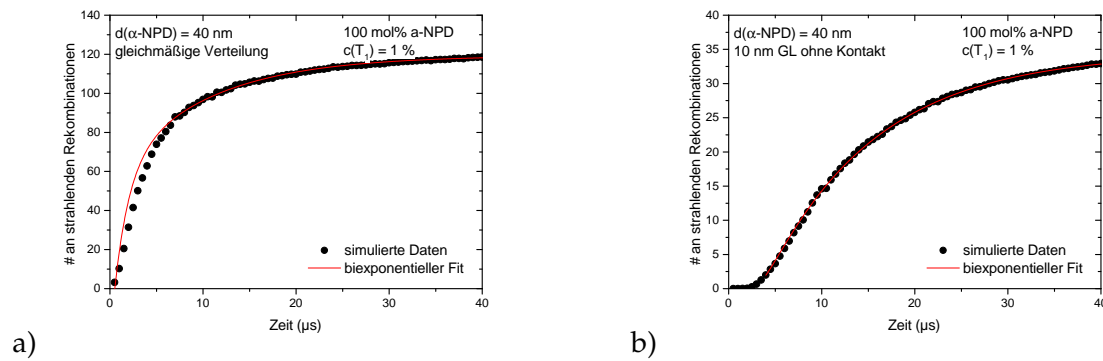


ABBILDUNG 4.33: Vergleich der Fits an die Simulationsdaten in Abhängigkeit der Form der Generationszone. Der Verlauf in a) ist das Resultat einer gleichmäßigen Verteilung der Exzitonen über die gesamte Zwischenschicht. In b) hingegen ist die Generationszone nur 10 nm dick. Die Qualität der Fits, besonders bei geringen Zeiträumen, weist große Unterschiede auf.

um die Statistik exakt wiederzugeben. Da bei den hier betrachteten Simulationen die Exzitonzahl stetig absinkt, muss in dieser Arbeit letztgenannter Ansatz verfolgt werden. Für die Ergebnisse in [93, 114] schätzt Dr. Harm VAN EERSEL den Fehler auf unter 1 % ab.[142] Mit ca. 200-500 Exzitonen pro Simulation, typischerweise 120 unterschiedlichen Startwerten und mehreren tausend Simulationsschritten kann hier von einer vergleichbaren Genauigkeit ausgegangen werden.

Weitere Problematiken ergeben sich bei dem in Abschnitt 4.4.1 vorgestellten Modell aus der Wahl der Simulationsparameter. Typischerweise handelt es sich hier um materialspezifische Kenngrößen, die meist aus Experimenten gewonnen werden können. Da diese jedoch nur für wenige Systeme bekannt sind, wird meist auf Erfahrungs- und Durchschnittswerte zurückgegriffen. Hierzu seien exemplarisch die Abklinglänge der Wellenfunktion, Bindungsenergie der Exzitonen und Gauß-Verteilung der Energielevel genannt. Dies impliziert zwar eine gewisse Ungenauigkeit, die jedoch in Kauf genommen werden muss und vergleichsweise wenig Einfluss besitzt. Wesentlich schwerer wiegen hier mit Blick auf Gleichung 4.10 Ungenauigkeiten der elektrischen wie exzitonischen Energieniveaus. So sind, wie bereits besprochen, für viele der in Tabelle 1 aufgelisteten Daten unterschiedlichste Werte publiziert. Eine Abschätzung der hieraus resultierenden Ungenauigkeit ist leider nicht möglich. Da die experimentellen Beobachtungen aber zumeist qualitativ mit den Simulationen übereinstimmen, scheinen hierbei lediglich kleinere Optimierungen nötig.

Schlussendlich gilt es noch, den menschlichen Aspekt zu betrachten. Bei elektrischen Simulationen ist hierbei vor allem das Abbruchkriterium zu nennen. Das bedeutet, die Einschätzung, wann ein Gleichgewichtszustand erreicht ist und eine Fortführung zu keiner nennenswerten Verbesserung führt. Dieser Aspekt entfällt jedoch bei den hier betrachteten optischen Simulationen. So beenden diese sich automatisch, sobald keine Exzitonen mehr vorhanden sind. Dennoch müssen auch hier einige Fehlerquellen beachtet werden. So wird bereits in Abschnitt 4.4.1 auf die periodischen Randbedingungen aufmerksam gemacht. Während diese in x - und y -Richtung sinnvoll sind, um Randeffekte zu vermeiden, kann sie entlang der

Zwischenschicht unerwartete Konsequenzen nach sich ziehen. Beispielhaft sei hier der in Abbildung 4.21 dargestellte Zweischichtaufbau mit einer Exzitonensenke genannt. Bei periodischen Randbedingungen in allen Raumrichtungen ist die Zwischenschicht effektiv durch die EML eingeschlossen. Dies bedeutet Exzitonen, welche durch die rechte Grenzfläche diffundieren, werden am linken Rand der Emissionszone wieder eingesetzt. Das effektive Triplettprofil entspricht daher eher Abbildung 4.26 und die verzögerte Zerfallszeit ist nach Gleichung 4.18 deutlich reduziert.

Weiterhin kann auch die Wahl der initialen Triplettverteilung die Auswertung merklich beeinflussen. In Abbildung 4.33 sind die Fits zur Bestimmung der verzögerten Zerfallsrate für unterschiedliche Triplettichten gezeigt. Bei einer gleichmäßigen Exzitonenvverteilung über die gesamte Zwischenschicht hat der biexponentielle Fit teilweise große Probleme. Unter Verwendung einer 10 nm dicken Generationszone hingegen treten derartige Abweichungen nicht auf. Zur Erklärung dieses Phänomens kann die Lösung der Diffusionsgleichung herangezogen werden. Die linke Hälfte in Abbildung 4.34 zeigt die Folgen einer gleichmäßigen Triplettverteilung nach Gleichung 4.18. So nähert sich das Profil im Laufe der Zeit einem sinusförmigen Verlauf an. Mathematisch kann dies durch die Vereinfachung auf Gleichung 4.20 beschrieben werden. Dies bedeutet, dass der Exzitonfluss anfänglich aufgrund der höheren Ordnungen n nicht monoexponentiell beschrieben werden kann. Entsprechend zeigt auch die Auswertung der verzögerten Zerfallszeit starke Abweichungen vom exponentiellen Verlauf. Wird hingegen ein von der Emissionszone ausgehender linearer Anstieg der Triplettichte angenommen, so ergibt sich die rechte Hälfte in Abbildung 4.34. Änderungen des Exzitonfluss zur EML, per Definition bei $x = 0$, sind hier folglich für alle Zeiträume exponentieller Natur. Der konstante Triplettfluss zu Beginn hat dabei keinerlei Effekt auf die Emission. Die verzögerte Zerfallszeit kann somit sehr genau per Fit bestimmt werden. Für die kinetischen Monte-Carlo-Simulationen bedeutet dies, dass die Generationszone als Näherung des exponentiellen Abfalls der Triplettichte besser zur Bestimmung der verzögerten Zerfallszeit geeignet ist.

4.5.2 Zwischenfazit und Ausblick

Ausgangspunkt dieser Untersuchungen sind die Beobachtungen von Diez *et. al* zur Exzitonendiffusion im elektrischen Gleichgewichtszustand.[105] Hierbei kann die Diffusionslänge L_D für Triplets auf der fluoreszenten Organik α -NPD ermittelt werden. Eine exakte Analyse des Diffusionsprozess bzw. Bestimmung der Diffusionskonstante ist hiermit jedoch nicht möglich. Mit Blick auf Beobachtungen derartiger Energietransfers in zeitaufgelösten Untersuchungen wird die in Abschnitt 2.4.2 vorgestellte Messmethode angewandt. Dazu wird der Energietransfer zweier Farbstoffe über eine α -NPD-Zwischenschicht betrachtet. Die zeitaufgelösten Spektren der sogenannten Detektor-Farbschicht, hier mit dem roten

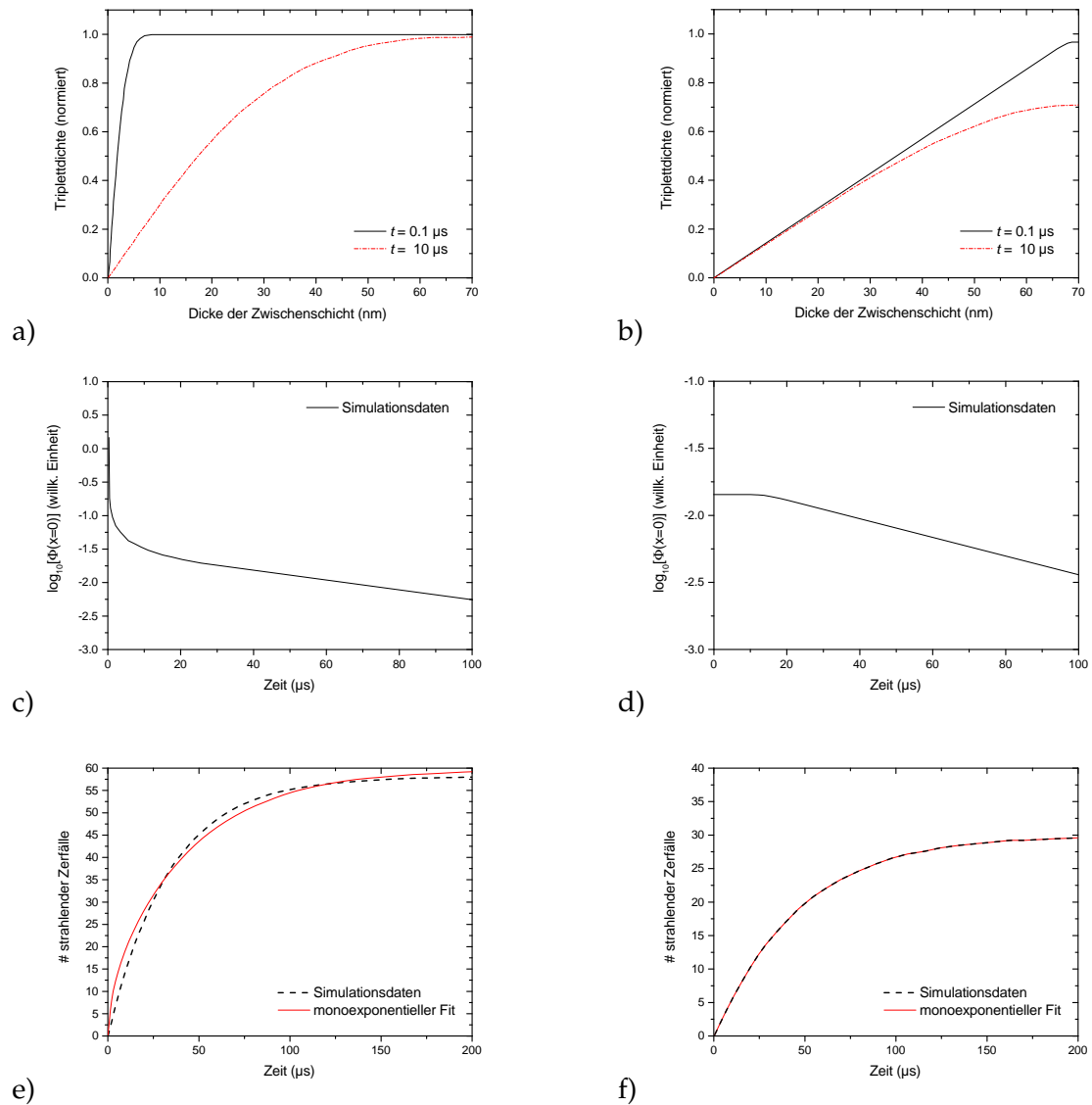


ABBILDUNG 4.34: Vergleich zweier unterschiedlicher Triplettverteilungen und ihrer Folgen für die Auswertung mittels Fit. In a) und b) sind die normierten Triplettprofile zu unterschiedlichen Zeiten dargestellt. Ausgangslage war eine gleichmäßige Verteilung über die gesamte Zwischenschicht bzw. ein linearer Abfall zur Emissionszone bei $x = 0$. Die in a) beobachtete starke Änderung der Exzitonenverteilung als Funktion der Zeit spiegelt sich dabei im Exzitonentransport zur EML wieder. So benötigt hier das System c) einige Zeit um ausschließlich durch Diffusionsprozesse bestimmt zu werden. In d) ist dieser Effekt deutlich schwächer ausgeprägt, weshalb die Auswertung der verzögerten Zerfallszeit (vergl. e) und f)) keine Probleme aufweist.

Farbstoff Ir(MDQ)₂(acac) dotiert, zeigen eine verzögerte Emission. Dickere Zwischenschichten resultieren hierbei in längeren Zerfallszeiten; der Zusammenhang ist linear (vergl. Abbildung 4.7b). Mit Einführung des fluoreszenten Moleküls TMM004, das die Fähigkeit besitzt Triplets zu blockieren, wird der Energietransfer in der Zwischenschicht zunehmend erschwert. Gleichzeitig findet eine räumliche Trennung der Exzitonengenerationszone und damit einhergehend ein Rücktransfer auf Ir(ppy)₃ statt (vergl. Abbildung 4.13).

Darauf aufbauend werden Vereinfachungen dieser Szenarien in kinetischen Monte-Carlo-Simulationen mittels *bumblebee*TM berechnet. Hierbei wird nur die Detektorschicht und die Zwischenschicht, gleichmäßig gefüllt mit Triplets, betrachtet. Der lineare Anstieg der verzögerten Zerfallszeit kann hier ebenfalls beobachtet werden, wodurch dieser Effekt eindeutig der Exzitonendiffusion zugeordnet werden kann. Auch die erschwerten Bedingungen mit der Einführung von TMM004 können hiermit reproduziert werden. Jedoch weist *bumblebee*TM noch einzelne Schwachstellen bei der Simulation von Grenzflächeneffekten auf. Diese Problematik kann jedoch durch Einführung einer weiteren Emissionszone umgangen werden (vergl. Abbildung 4.25). Bei der Betrachtung einer reinen α -NPD-IL und einer 1:1 Mischung zeigt sich hier das exakte Verhalten wie in den Experimenten. Die mathematische Ansatz des verwendeten Exzitonensprofils gibt dabei weiteren Aufschluss. So müsste für eine ideale fluoreszente Organik mit unendlich langer Triplettlebenszeit ein quadratischer Anstieg der verzögerten Zerfallszeit mit der IL-Dicke beobachtet werden. Nichtstrahlende Zerfallsprozesse, TTA eingeschlossen, reduzieren jedoch die Lebenszeit auf α -NPD und resultieren in einem näherungsweise linearen Anstieg. In einem letzten Schritt wird die Triplettverteilung bei Beginn der Simulationen auf 10 nm dicke Generationszonen beschränkt. Damit können die Experimente noch akkurater nachgestellt und Probleme bei der Auswertung der Simulationen umgangen werden. Die in Abschnitt 4.4.7 besprochenen Ergebnisse können sämtliche Beobachtungen bei den organischen Leuchtdioden phänomenologisch reproduzieren. Ein quantitativer Vergleich ist aus Mangel an Parameteroptimierung jedoch noch nicht möglich.

Ebenso ist eine Herleitung der Diffusionskonstante D , das erklärte Ziel dieser Untersuchung, derzeit noch nicht realisierbar. Dies liegt vor allem an der unbekannten nichtstrahlenden Zerfallsrate $\Gamma_{\text{nr}}(\alpha\text{-NPD})$. Für die Zukunft gilt es daher, weiterhin auf Bilumineszenzexperimente nach Reineke *et. al*[132, 159] und Redondo *et. al*[160] zu warten. Dennoch können die gewonnenen Erkenntnisse, beispielsweise das Perkollationslimit $p_c = 0.51$, bereits für aktuelle Bauteile mit gemischten Zwischenschichten interessant sein.[99] Weiterhin gilt es, den Einfluss von TTA näher zu betrachten und in die Lösung der Diffusionsgleichung mit einzubeziehen. Speziell sei hier auf die unterschiedlichen Steigungen in Abbildung 4.31 und 4.32 verwiesen. Auch das Triplettprofil zu Beginn der Simulation könnte noch stärker an das Experiment angepasst werden.

Kapitel 5

Exziplexe in organischen Leuchtdioden

Der geradlinige Ansatz zur Realisierung warm-weißer OLEDs besteht aus drei getrennten phosphoreszenten Emissionsschichten (rot, grün und blau). Mit geschicktem Energiemanagement ist hier theoretisch 100 % interne Quanteneffizienz möglich.[161] Es ist jedoch noch immer eine große Herausforderung effiziente und gleichzeitig stabile phosphoreszente blaue Emittoren zu entwickeln.[162] Weiterhin ist es mit höheren Energieniveaus des blauen Farbstoffs zunehmend schwierig, kompatible Matrixmaterialien zu finden.[163] Als Alternative werden daher sogenannte Hybrid-OLEDs erforscht, deren blaue Emissionszone aus einem fluoreszenten Emittor besteht.[164] Die nichtstrahlenden Triplettzustände müssen dabei allerdings auf die weiterhin phosphoreszenten roten und grünen EMLs übertragen werden. Ein vollkommen neuer Ansatz setzt auf Exziplexe, Donor-Akzeptor-Komplexe deren Singulett-Triplett-Aufspaltung klein genug für thermisch aktivierte RISC ist und interne Quanteneffizienzen größer als 25 % ermöglichen. Erste warm-weiße OLEDs, vollkommen auf Exziplexemission basierend, mit externen Quanteneffizienzen von bis zu 11.6 % konnten bereits realisiert werden.[165]

In dieser Arbeit soll eine Reihe von Donor-Akzeptor-Systemen charakterisiert werden. Dabei gilt es vor allem, Einflüsse von unterschiedlichen Parametern auf die Effizienz zu identifizieren bzw. auszuschließen. In einem ersten Schritt wird dazu eine grundlegende Einführung in die Thematik gegeben. Als Leitfaden dieses Abschnitts dient, soweit nicht anders vermerkt, die Arbeit von VANDEWAL [166]. Darauf aufbauend werden PL-Experimente an Mischschichten durchgeführt, um Exziplexemission nachzuweisen, die Singulett-Triplett-Aufspaltung zu bestimmen und eine eventuelle Orientierung der Übergangsdipolmomente auszumachen. Abschließend werden die untersuchten Systeme in OLEDs eingesetzt, um Aufschlüsse über elektrischen Eigenschaften zu gewinnen.

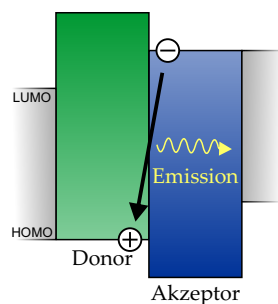


ABBILDUNG 5.1: Schematische Darstellung eines Donor-Akzeptor Systems. Das Exziplex formt sich zwischen dem HOMO des Donor- und LUMO des Akzeptormaterials. Strahlende Rekombination geht mit einem Austausch der elektrischen Ladung einher.[167]

5.1 Grundlegende Aspekte für den Einsatz in organischen Bauteilen

5.1.1 Definition und Erzeugung von Exziplexen

Durch ihren langjährigen Einsatz in organischen Zweischichtsolarzellen ist ein Großteil der Nomenklatur an diesen Verwendungszweck angelehnt.[168] So werden die beiden organischen Halbleiter als Elektronendonator und -akzeptor bezeichnet. Ein Ladungstransferzustand, auch Exziplex genannt[169, 170], kann dann an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche entstehen, wenn sowohl HOMO als auch LUMO des Donors höher liegen als die entsprechenden Energieniveaus des Akzeptors. So ist das gebundene Elektron-Loch-Paar auf beide Molekülesorten verteilt (vergl. Abbildung 5.1). Das Elektron ist auf dem Akzeptor und das Loch auf dem Donor anzutreffen. Mit dieser räumlichen Verteilung geht eine Deformation des D-A-Systems und seiner Umgebung einher, welche beim strahlenden Übergang verschwindet. Das System befindet sich somit wieder im energetischen Grundzustand S_0 . Folglich existiert der Exziplex per Definition nur im angeregten Zustand.

Ein immenser Vorteil von Exziplexen ist die geringe Aufspaltung zwischen Singulett- und Triplett-Zustand. Diese nimmt mit Ausweitung der räumlichen Trennung der beiden Ladungsträger ab. Entsprechend lassen sich Triplets durch thermische Anregung in Singulets umwandeln und für den strahlenden Zerfall nutzen. Damit ist entgegen der molekularen Exzitonen eine interne Quanteneffizienz größer 25 % möglich. Weiterhin lässt sich die Fluoreszenz durch geschickte Wahl der Materialien einstellen. So kann die Energie des CT-Zustands E_{CT} maximal die Differenz der beiden beteiligten Energielevel annehmen. Tatsächlich ist diese Energie, abhängig von der gewählten Materialkombination, meist niedriger.[171] Es wird in diesem Zusammenhang von einer sogenannten Triebkraft (engl. driving force) $E_S - E_{CT}$ gesprochen. E_S bezeichnet hierbei die Energie eines Singulett-Zustands auf dem Donormaterial. Um dennoch bereits vor dem Experiment E_{CT} zu bestimmen, können mehrere theoretische Berechnungen verfolgt werden. Beispielfhaft sei hier der Ansatz von Albert WELLER zu nennen.[172] Ursprünglich für Lösungen konzipiert, berücksichtigt dieser die HOMO-LUMO-Differenz zwischen Donor und Akzeptor, das Coulomb-Potential

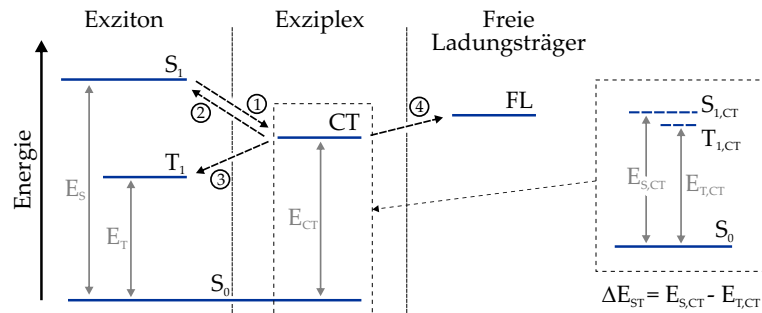


ABBILDUNG 5.2: Skizziertes Energielevelldiagramm von Exziton, Exziplex und freien Ladungsträgern. Die nummerierten Pfeile markieren einige Prozesse die den Exziplexbestand in organischen Halbleitern beeinflussen.[166] Im Detail kann der Exziplex auch hier als Singulett- und Triplett-Zustand verstanden werden. Die energetische Aufspaltung ΔE_{ST} ist hier aufgrund der räumlichen Trennung der Ladungsträger sehr klein.

und die Solvatisierungsenergie der Lösung.[173] Der Einsatz bei Festkörpern zeigt vergleichbare Zusammenhänge[174], ist jedoch mit Vorsicht zu betrachten, da auch schon konträre Verhaltensweisen beobachtet wurden.[175] Weitere Ansätze basieren auf der Dichtefunktionaltheorie (engl. density functional theory, Abk. DFT).[176, 177] Ein eindeutiger Nachweis für die Gültigkeit dieser Vorhersagen durch Vergleiche mit experimentellen Daten steht jedoch noch aus.[176] Folglich kann E_{CT} in den meisten Fällen nur experimentell bestimmt werden. Dabei wird ausgenutzt, dass mit der CT-Emission stets auch direkte optische Anregung eines solchen Zustandes möglich ist. Letztere ist aber einige Größenordnungen schwächer als in den Reinmaterialien und damit nur schwer zu ermitteln.[178, 179] Der Zusammenhang dieser beiden Effekte lässt sich mit

$$A(E) \sim N(E)E^{-2} \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \quad (5.1)$$

beschreiben.[180] Wobei $A(E)$ und $N(E)$ die Absorption respektive Emission bei einer definierten Energie E wiedergibt. Um zumindest den relativen Verlauf der Absorption zu ermitteln, kann die externe Quantenausbeute (EQE) einer organischen Solarzelle wellenlängenabhängig (engl. incident photon to current efficiency, Abk. IPCE) bestimmt werden. Dabei wird die Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt und das Verhältnis aus einfallenden Photonen und extrahierter Ladungsträger wellenlängenabhängig ermittelt.[181, 182] Anschließend kann die niedrig-energetische Flanke der IPCE-Messung und die hoch-energetische Flanke der Emission angefüttet werden.[183] E_{CT} kann hieraus als Fitparameter extrahiert werden und beschreibt die minimale energetische Anregung um ein Exziplex zu erzeugen. Durch die bereits genannte Deformation λ des D-A-Systems verschieben sich die Potentialkurven analog zu den molekularen Exzitonen (vergl. Abbildung 2.3). Das Emissionsspektrum hat hierbei sein Maximum bei $E_{S,CT} = E_{CT} - \lambda$.

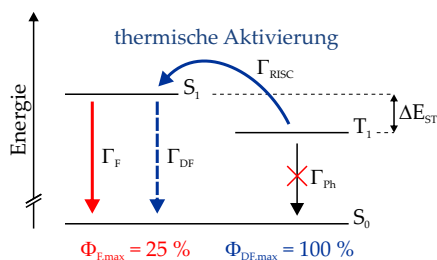


ABBILDUNG 5.3: Schematische Darstellung für thermisch angeregte Fluoreszenz. Ist die energetische Aufspaltung der Singulett- und Triplett-Niveaus ΔE_{ST} gering, so kann inverse Interkombination thermisch angeregt werden. Auf diese Art können die Triplett-Exzitonen in Singulets umgewandelt werden und zur strahlenden Rekombination beitragen. Die interne Quanteneffizienz kann so theoretisch vervierfacht werden. Die Lebenszeit der verzögerten Fluoreszenz wird dabei maßgeblich von der Triplett-Lebenszeit bestimmt.

5.1.2 Einsatz von Exziplexen in organischen Halbleitern

Mit dem Einsatz in OPVs und OLEDs zeigen Exziplexe/CT-Zustände zunächst vollkommen widersprüchliche Anwendungen. Tatsächlich beruht ihr Erfolg zum Teil auf den unterschiedlichen Anregungsmöglichkeiten. Prinzipiell sind drei Mechanismen zur Bildung von Exziplexen möglich. So ist Emission und Absorption stets miteinander verknüpft (vergl. Gleichung 5.1). Dies bedeutet, dass bei Beleuchtung mit geeigneter Wellenlänge Exziplexe direkt gebildet werden können. Für die Anwendung spielt dieser Aspekt jedoch keine Rolle, da die Absorption der Reinmaterialien wesentlich stärker ist und eine selektive Anregung per Laser typischerweise unpraktikabel ist. Weiterhin kann die Absorption von CT-Zustand und Reinmaterial überlappen und eine selektive Anregung gänzlich unmöglich machen.[181] Der zweite Mechanismus beschreibt die Absorption eines Photons im Elektronendonator. Das so gebildete Singulett kann anschließend zur D-A-Grenzfläche diffundieren und in ein Exziplex umgewandelt werden (vergl. ① in Abbildung 5.2). Dieser Prozess ist hauptverantwortlich für die Bildung von CT-Zuständen und wird auch bei den Zweischichtsystemen im nächsten Abschnitt angewendet.[184, 185] Weiterhin können Ladungsträger durch die Elektroden injiziert werden und an der D-A-Grenzfläche Exziplexe bilden. Einmal gebildet sind auch für die Exziplexe mehrere Übergänge möglich. Abbildung 5.2 zeigt eine schematische Übersicht der Energieniveaus von Exzitonen, Exziplexen und freien Ladungsträgern. Prinzipiell gilt eine große Triebkraft als nachteilig, da OLEDs zur blauen CT-Emission große E_{CT} benötigen. Allerdings reduziert eine zu geringe Triebkraft auch die Effizienz, da hier vermehrt Rücktransfer zum S_1 -Zustand stattfindet (vergl. ② in Abbildung 5.2). Dabei ist eine gesteigerte Fluoreszenz der Reinschichten durch ihre Limitierung auf 25 % der Exzitonen negativ zu bewerten. Weiterhin gilt es, die Exziplexe möglichst stabil zu halten, indem Reinmaterialien mit möglichst hohen Triplett-niveaus eingesetzt werden. Mit $E_{CT} > E_T$ ist hier ein Energietransfer möglich, wodurch Exziplexe ausgelöscht werden (vergl. ③ in Abbildung 5.2).[186] Über den genauen Zusammenhang wie die Ladungsträger separiert werden (vergl. ④ in Abbildung 5.2), herrscht derzeit noch Uneinigkeit. Einzelne Beobachtungen deuten auf höher angeregte CT-Zustände hin[187], während andere keinen

Zusammenhang zwischen Effizienz und überschüssiger Energie sehen.[188] Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass die relative Lage der beiden Energieniveaus einen Einfluss auf die Effizienz hat. In elektrisch betriebenen OLEDs hingegen dürfte die Generation freier Ladungsträger, bedingt durch das anliegende Feld, kaum Einfluss besitzen.

Weiterhin gilt es noch die strahlende Rekombination von Exziplexen zu betrachten. Werden die CT-Zustände über Absorption erzeugt, so befinden sich die Elektronen unter Beachtung der Auswahlregeln stets in einer Singulett-Konfiguration. Die CT-Emission verhält sich hier entsprechend typischer fluoreszenter Organiken. Werden die Exzitonen hingegen durch injizierte Ladungsträger gebildet, so entstehen nach Abschnitt 2.1.2 statistisch dreimal so viele Triplets wie Singulets. Im Gegensatz zu traditionellen fluoreszenten Emittern, können Exziplexe hier durch Singulett-Emission interne Quanteneffizienzen jenseits 25 % erreichen. Dazu werden Triplets thermisch angeregt, durch inverse Interkombination in Singulets umgewandelt, wodurch sie anschließend strahlend zerfallen können. In diesem Zusammenhang wird auch von thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz (engl. thermally activated delayed-fluorescence, Abk. TADF) gesprochen, da die Exziplex-Lebenszeit maßgeblich durch Γ_{risc} beeinflusst wird.[65] Abbildung 5.3 fasst den TADF-Prozess grafisch zusammen. Zentrale Bedeutung für diesen Effekt hat dabei die sogenannte Singulett-Triplett-Aufspaltung $\Delta E_{\text{ST}} = E_{\text{S}} - E_{\text{T}}$. So können bei einer geringen Aufspaltung theoretisch alle Triplets genutzt werden.[189] Üblicherweise wird in TADF-Materialien ΔE_{ST} durch eine räumliche Trennung von HOMO und LUMO minimiert.[190] Es gilt hierbei folgender Zusammenhang:[191]

$$\Delta E_{\text{ST}} = \iint \psi_{\text{L}}(1)\psi_{\text{H}}(1) \left(\frac{2e^2}{r_1 - r_2} \right) \psi_{\text{L}}(2)\psi_{\text{H}}(2) dr_1 dr_2. \quad (5.2)$$

Dabei gibt ψ_{H} und ψ_{L} die Wellenfunktion der jeweiligen HOMO- und LUMO-Niveaus an. Typische Werte für Exzitonen liegen im Bereich von 60-200 meV.[190, 192, 193] Bei Exziplexen hingegen können, mit der HOMO-LUMO-Separation auf zwei verschiedene Moleküle, konstant geringere Werte für ΔE_{ST} erreicht werden.[194, 195]

5.2 Photolumineszenz verschiedener Donor-Akzeptor-Systeme

In diesem Abschnitt sollen verschiedene D-A-Systeme auf mögliche CT-Emission untersucht und charakterisiert werden. Dazu wird eine Auswahl etablierter OPV- bzw. OLED-Materialien mit hohen Beweglichkeiten verwendet.[196–198] In Übereinstimmung mit Abbildung 5.1 wird je ein loch- und ein elektronenleitendes Material als Donor respektive Akzeptor eingesetzt. Zur Übersicht sind in Abbildung 5.4 die Strukturformeln aller verwendeter Moleküle eingezeichnet. Es handelt sich dabei um:

- 4, 4', 4''-tris[3-methylphenyl(phenyl)amino]triphenylamin (Abk. m-MTDATA)
- 4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline (Abk. BPhen)

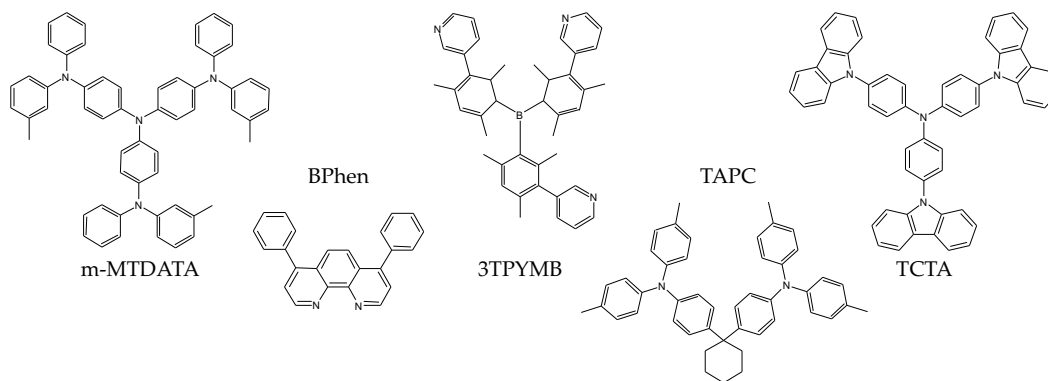


ABBILDUNG 5.4: Übersicht der hier verwendeten Organiken. Bei den Strukturformeln aller hier abgebildeten Moleküle wurde zur besseren Übersichtlichkeit auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

TABELLE 5.1: Berechnungen der erwarteten CT-Emission anhand der Energieniveaus der Reinmaterialien.[13, 195, 200–206] Das „optische LUMO“ beschreibt hier das HOMO plus die optische Bandlücke.[199] Die hier berechneten Werte für λ_{CT} sollen dabei nur als grobe Richtlinie angesehen werden, da eine exakte Voraussage nicht möglich ist (vergleiche Abschnitt 5.1.1).

D-A-System	HOMO _D (eV)	opt. LUMO _A (eV)	ΔE (eV)	λ_{CT} (nm)
TCTA:BPhen	−5.9	−3.3	2.6	477
TAPC:BPhen	−5.6	−3.3	2.3	539
TAPC:3TPYMB	−5.6	−3.3	2.3	539
m-MTDATA:BPhen	−5.1	−3.3	1.8	689
m-MTDATA:3TPYMB	−5.1	−3.3	1.8	689

- tris-[3-(3-pyridyl)mesityl]boran (Abk. 3TPYMB)
- 4,40-(cyclohexan-1,1diyl)bis(*N*-phenyl-*N*-*p*-tolylanilin) (Abk. TAPC)
- 4,4',4''-tris(*N*-carbazolyl) triphenylamine (Abk. TCTA).

5.2.1 Emissionsspektren organischer Mischsysteme

Zur Untersuchung der möglichen Bildung von Exziplexen werden fünf verschiedene Mischungen aus den oben genannten Organiken betrachtet. Dazu werden jeweils 20 nm dicke Schichten auf einem Substratglas aufgedampft. Das Mischungsverhältnis dieser Co-Deposition ist konstant bei 50:50 wt.% gehalten. Eine Übersicht der D-A-Systeme ist in Tabelle 5.1 gegeben. Aus den entsprechenden Energieniveaus der beteiligten Moleküle lässt sich hieraus eine grobe Abschätzung der zu erwarteten CT-Emission gewinnen. Dazu wird entsprechend Abbildung 5.1 die Differenz aus HOMO des Donors und „optischem LUMO“ des Akzeptors berechnet. Das „optische LUMO“ beschreibt hier das HOMO plus die optische Bandlücke.[199]

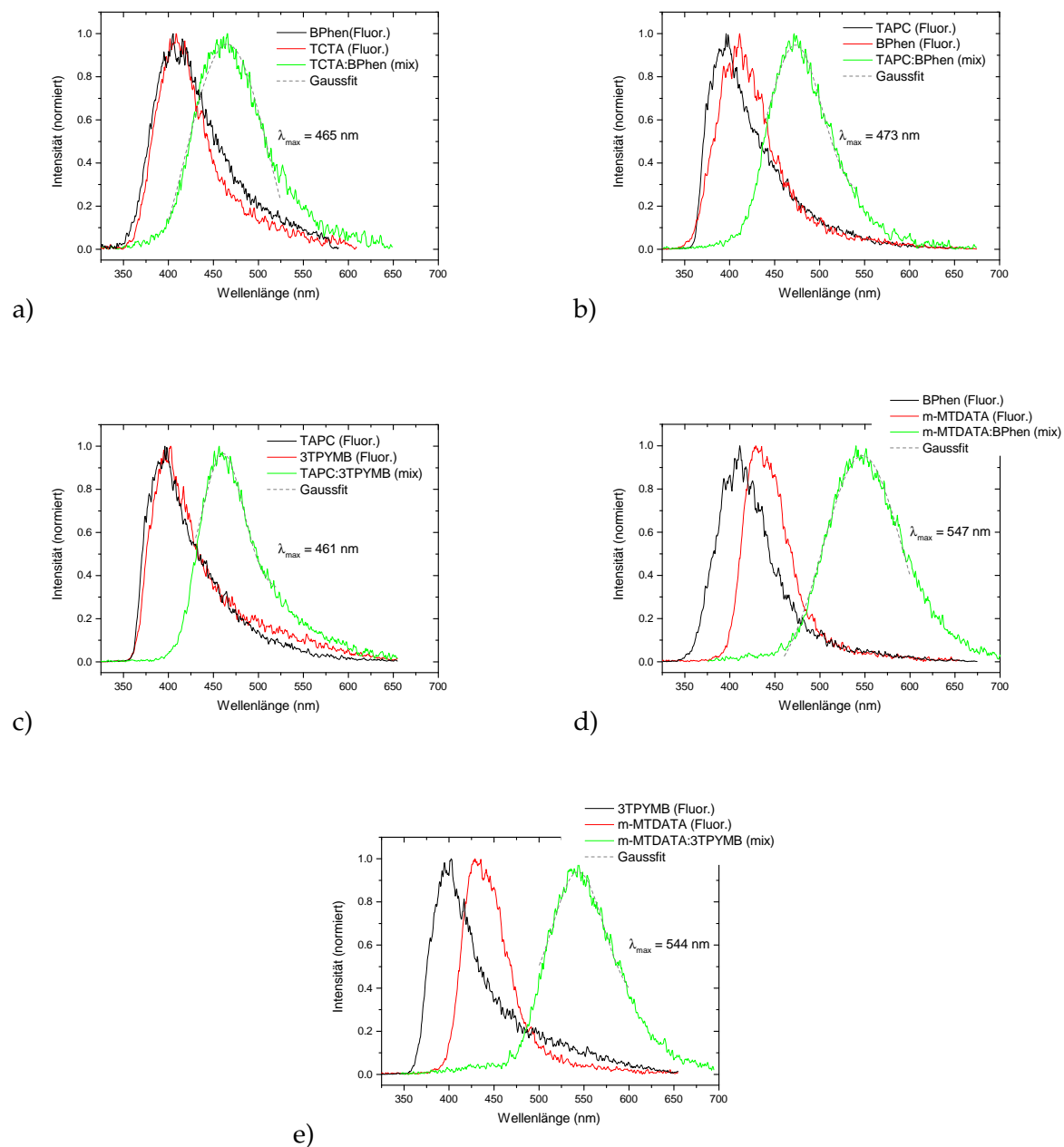


ABBILDUNG 5.5: Emissionsspektren der Rein- bzw. Mischschichten bei Anregung mit 337.1 nm. Dabei zeigt sich in allen D-A-Systemen eine neuartige Emission während die Fluoreszenz der Einzelschichten verschwindet. Dies kann als erstes Indiz für die Bildung von Exzipleken verstanden werden.

In Abbildung 5.5 ist die normierte Photolumineszenz der Reinschichten (schwarz und rot) sowie der Mischungen (grün) für verschiedene D-A-Systeme gezeigt. Die Dicke der Reinschichten beträgt hier ebenfalls 20 nm. Bei einigen Systemen ist die Emission jedoch sehr gering, sodass bei BPhen, TCTA:BPhen und TAPC:3TPYMB 70-80 nm als Dicke gewählt wird. Eine eventuelle Verschiebung der Spektren durch den Purcell-Effekt wird dabei allerdings nicht beobachtet.[167, 178] Die Spektren der Reinmaterialien sind teilweise bei 10 K aufgenommen, um die Fluoreszenz ohne weitere Einflüsse zu detektieren. Die direkte Gegenüberstellung zeigt, dass in allen Systemen die Beiträge der Einzelmaterialien verschwinden. Stattdessen sind hier „neuartige“ Emissionen bei höheren Wellenlängen zu beobachten, welche Exziplexen zugeordnet werden.[207] Die vollkommene Unterdrückung exzitonischer Beiträge lässt hierbei auf einen äußerst effektiven Exzitonen-Exziplex-Übergang schließen.[200] Die Spektren von TCTA:BPhen, TAPC:BPhen und TAPC:3TPYMB haben ihr Maximum ca. bei 460-475 nm. Die maximale Intensität der Mischsysteme mit m-MTDATA liegt hingegen bei ca. 545 nm. Die betrachteten D-A-Systeme lassen sich damit als türkis und grün leuchtende Exziplexe klassifizieren und sind in guter Übereinstimmung mit [208–210]. Die Abschätzungen in Tabelle 5.1 sind dagegen mit Ausnahme von TCTA:BPhen stets unzureichend. Dies liegt zum einen daran, dass keine exakte Vorhersage von E_{CT} möglich ist und ΔE maximal als oberes Limit verstanden werden kann. Weiterhin sei angemerkt, dass die Energieniveaus je nach Quelle und Messmethode stark variieren können.[200, 211, 212] Dies ist höchstwahrscheinlich auch für die deutlich zu hohe Abschätzung von λ_{CT} bei m-MTDATA:3TPYMB und m-MTDATA:BPhen verantwortlich. Weitere Kriterien, die für den Nachweis von Exziplexen erfüllt sind, umfassen: Form und Breite der Emissionsspektren sowie das Auftreten von verzögerter Fluoreszenz. So zeigen alle Spektren der Mischschichten eine Gaussform ohne nennenswerte Unterstrukturierung auf. Als Ursache hierfür wird allgemein die große Anzahl an strukturellen Exziplex-Konfigurationen sowie schlecht definierte Vibrationslevel angegeben.[200] Zusätzlich sind die Halbwertsbreiten (engl. full width at half maximum, Abk. FWHM) der CT-Spektren mit ca. 70-95 nm deutlich größer als die der Reinmaterialien.[167, 194] Details zur verzögerten Fluoreszenz werden im nächsten Abschnitt besprochen. Es sei hier lediglich angemerkt, dass die Zerfallszeit der hier betrachteten Emission im Bereich von ca. 50 ns - 5 μ s liegt und damit wesentlich länger als die Fluoreszenzlebenszeit der Reinmaterialien (wenige ns) ist.

Es gilt hierbei zu beachten, dass λ_{max} bzw. die entsprechende Energie nicht dem CT-Zustand E_{CT} entspricht. Vielmehr handelt es sich hier um $E_{CT} - \lambda$. In Kombination mit Absorptionsmessungen könnte jedoch λ und damit der Exziplex-Zustand bestimmt werden. Versuche, die CT-Absorption mittels UV-Vis-Spektroskopie an TCTA:BPhen [178] zu bestimmen, scheiterten jedoch an zu geringen Intensitäten (hier nicht gezeigt).

5.2.2 Aufspaltung der Exziplexzustände

Mit dem Nachweis der Exziplex-Bildung im vorangegangenen Abschnitt gilt es hier, die Aufspaltung ΔE_{ST} zu bestimmen. Dazu wird die zeitliche Abnahme näher betrachtet. Mit

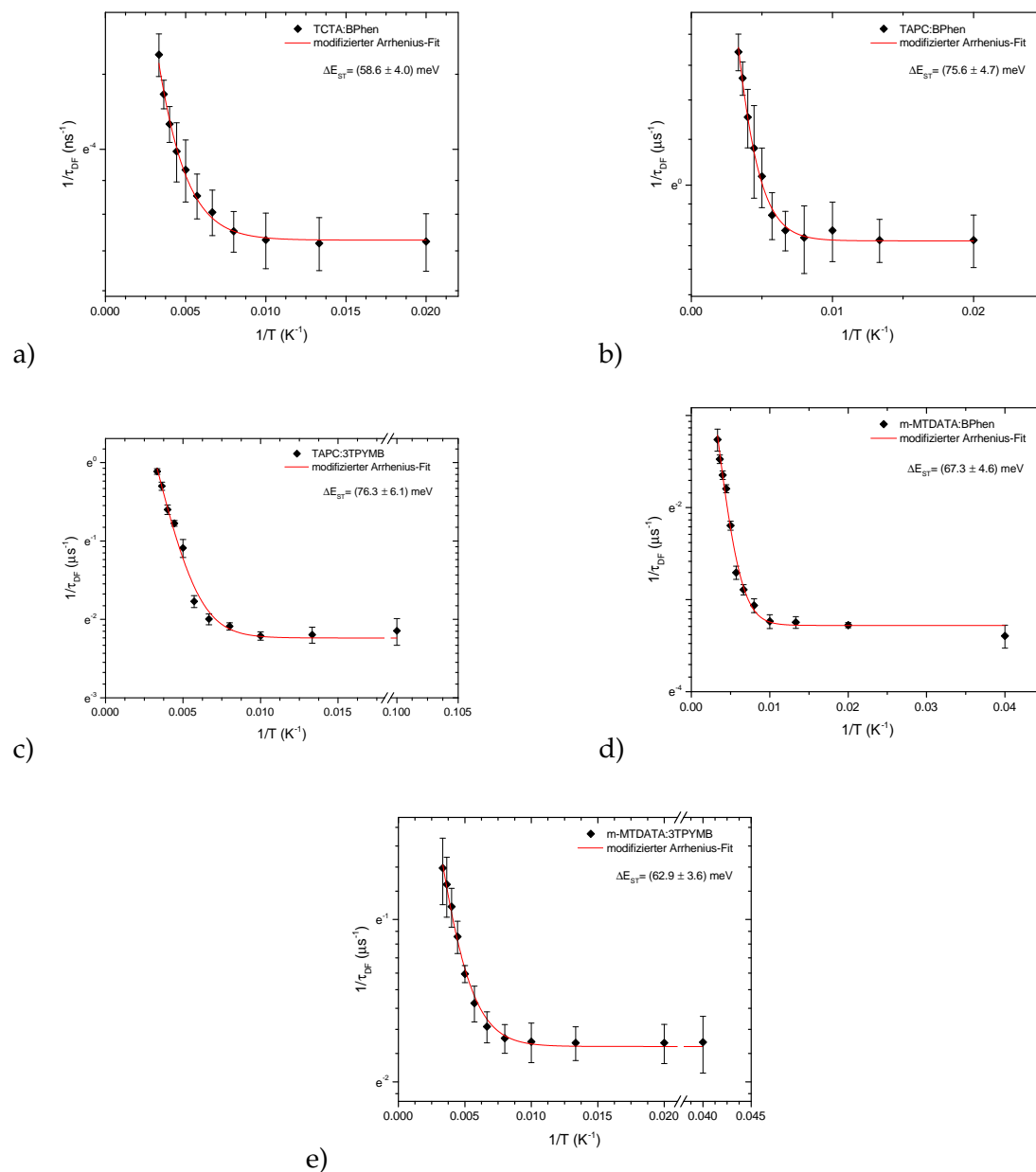


ABBILDUNG 5.6: Auftragung der verzögerten Fluoreszenzlebenszeit bei verschiedenen Temperaturen. Die experimentellen Daten werden dabei mit der modifizierten ARRHENIUS-Funktion nach Gleichung 5.6 angefitet um ΔE_{ST} zu bestimmen.

dem zuvor beschriebenen TADF-Prozess lässt sich die Singulett-Emission durch einen bi-exponentiellen Verlauf beschreiben.[213] Für die Fluoreszenz gilt analog zu Gleichung 2.15

$$I(t) = I_F(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_F}\right) + I_{DF}(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{DF}}\right) + C. \quad (5.3)$$

Dabei wird mit den Indizes $_F$ und $_{DF}$ jeweils auf die prompte und verzögerte Fluoreszenz respektive verwiesen. Die Zerfallsrate der verzögerten Komponente lässt sich dabei meist durch

$$\Gamma_{DF} = \frac{1}{\tau_{P,0}} + \Gamma_{\text{risc}}(1 - \Phi_T) \quad (5.4)$$

beschreiben.[214] Hierbei gibt $\tau_{P,0} = 1/(\Gamma_{\text{ph}} + \Gamma_{\text{nr},T_1})$ die Triplett-Lebenszeit in Abwesenheit von TADF an. Experimentell kann dieser Wert bei tiefen Temperaturen ($k_B T < \Delta E_{ST}$) bestimmt werden. Mit $\Phi_T = \Gamma_{\text{isc}}/(\Gamma_{\text{fl}} + \Gamma_{\text{nr},S_1} + \Gamma_{\text{isc}})$ wird die Quantenausbeute des Singulett-Triplett-Übergangs angegeben. Für $E_S > E_T$ kann dieser Faktor jedoch als Konstante betrachtet werden. Somit ist in Gleichung 5.4 lediglich Γ_{risc} von der Temperatur abhängig. Nach Baleizão *et. al* lässt sich dieser Einfluss mit einer einfachen ARRHENIUS-Gleichung

$$\Gamma_{\text{risc}}(T) = A \exp\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}\right) \quad (5.5)$$

darstellen.[214] Dies bedeutet, dass für eine definierte Aufspaltung der Energieniveaus der Triplett-Singulett-Übergang mit zunehmender Temperatur wahrscheinlicher wird. Bei A handelt es sich hier abermals um eine Konstante. Mit Gleichung 5.4 kann die Lebenszeit der verzögerten Fluoreszenz durch

$$\frac{1}{\tau_{DF}} = \underbrace{A(1 - \Phi_T)}_{=\text{konst.}} \exp\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}\right) + \frac{1}{\tau_{P,0}} \quad (5.6)$$

beschrieben werden.

Experimentell lässt sich ΔE_{ST} somit aus temperaturabhängigen Lebenszeitmessungen bestimmen. In dieser Arbeit werden die oben genannten Mischschichten in einen He-Konti Kryostat Typ Spekro 4 der Firma CryoVac GmbH eingebaut und in 25 K-Schritten abgekühlt. Die Photolumineszenz der Probe kann anschließend mit der Streak-Kamera aufgenommen werden. Um Einflüsse des N_2 -Lasers auf die Auswertung zu vermeiden, wird die zeitliche Entwicklung hier auf die verzögerte Emission beschränkt und Gleichung 2.14 angewandt. Die Messdaten, sowie die modifizierten ARRHENIUS-Fits nach Gleichung 5.6, aller D-A-Systeme sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Der Fit kann hierbei den Verlauf in allen Mischschichten sehr gut wiedergeben und ist damit ein zusätzlicher Nachweis, dass die zuvor betrachteten Emissionsspektren aus TADF resultieren.[63] Die relative Größe der Fehlerbalken variiert dabei zwischen den verschiedenen Systemen aufgrund unterschiedlicher Intensitäten der Messungen, bedingt durch suboptimale Justierung und/oder Stärke der Exziplexemission. Eine Zusammenfassung der Messdaten ist in Tabelle 5.2 aufgelistet. Die hier betrachteten Systeme sind dabei durchaus vergleichbar mit Literaturwerten. So liegen

TABELLE 5.2: Zusammenfassung der charakteristischen Daten, gewonnen aus den ARRHENIUS-Fits in Abbildung 5.6.

D-A-System	ΔE_{ST} (meV)	$\tau_{P,0}$ (μ s)	$\tau_{DF}(300\text{ K})$ (μ s)
TCTA:BPhen	58.6 ± 4.0	67.5 ± 0.5	0.068 ± 0.004
TAPC:BPhen	75.6 ± 4.7	12.1 ± 1.0	0.63 ± 0.04
m-MTDATA:BPhen	67.3 ± 4.6	26.6 ± 0.8	3.53 ± 0.42
TAPC:3TPYMB	76.3 ± 6.1	9.4 ± 0.6	1.12 ± 0.04
m-MTDATA:3TPYMB	62.9 ± 3.6	5.9 ± 0.2	1.98 ± 0.4

typische Werte für ΔE_{ST} bei Exziplexen zwischen 0-70 meV.[189, 194, 195, 215] Dabei hängt ΔE_{ST} unter anderem von der Austauschwechselwirkung der beiden beteiligten Elektronen ab.[189] In Näherung erster Ordnung skaliert dieser Beitrag exponentiell mit dem Abstand der beteiligten Elektronen.[25] Dies kann bedeuten, dass die hier betrachteten Systeme verglichen mit anderen Exziplexen geringere Ausdehnungen der D-A-Systeme aufweisen. Weiterhin kann die Austauschwechselwirkung durch die relative D-A-Orientierung beeinflusst werden und somit auf ΔE_{ST} einwirken.[216] Eine eindeutige Aussage zur geometrischen Form der Donor-Akzeptor-Systeme ist anhand dieser Messungen folglich nicht möglich.

5.2.3 Verluste durch Triplettexzitonen

Mit Kenntnis von S_{CT} und ΔE_{ST} lässt sich jedoch T_{CT} errechnen. Die Energiediagramme in Abbildung 5.7 zeigen die Singulett- und Triplett-Energien der Reinmaterialien (außen) sowie ihrer D-A-Systeme (mittig). Hierbei ist besonders die relative Lage der CT-Triplets zu den exzitonen Triplettzuständen von Bedeutung, da sie einen entscheidenden Einfluss auf die Quantenausbeute des TADF-Prozesses hat. Liegt T_{CT} niedriger, so gelten die Exziplexe als gebunden (engl. confined).[221] Dies bedeutet, ein CT-Triplett kann lediglich nicht-strahlend zerfallen oder durch thermische Anregung in ein CT-Singulett umgewandelt werden. Diese Aussage ist dabei umso strikter, je stärker ein Exziplex gebunden ist. Der strahlende Zerfall wird bei dieser Betrachtung aufgrund seiner deutlich kleineren Zerfallsrate Γ_{ph} vernachlässigt. Bei $T_1 < T_{CT}$ hingegen können CT-Triplets in Exzitonen umgewandelt werden. Emission von Triplett-Exzitonen ist jedoch in fluoreszenten Materialien sehr unwahrscheinlich, sodass es sich hier um einen Verlustkanal handelt. Effektiv erhöht sich hiermit die nicht-strahlende Zerfallsrate des CT-Zustands $\Gamma_{nr,T_{CT}}$, wodurch sowohl die Lebenszeit (vergl. Gleichung 5.6) als auch die Quantenausbeute der verzögerten Fluoreszenz (vergl. Gleichung 2.7) abnimmt.[194] Anhand der Energieniveaus in Abbildung 5.7 lässt sich $\Delta E_C = T_{CT} - E_{T_1}$ als Maß für die Bindung der CT-Triplets (engl. triplet confinement) bestimmen. Ein negativer Wert entspricht folglich dem Verlust von Exziplexen. Für E_{T_1} wird hier stets das niedrigere Triplett-Niveau der beiden Reinmaterialien herangezogen. Für die betrachteten D-A-Systeme steigt ΔE_C von a)-e) stetig an. Zusammen mit Tabelle 5.2 bestätigt sich hier der eben genannte Trend der verzögerten Lebenszeit $\tau_{DF}(300\text{ K})$. Einzige Ausnahme stellt hier die Mischung von m-MTDATA und BPhen dar. Abbildung 5.8 zeigt diesen

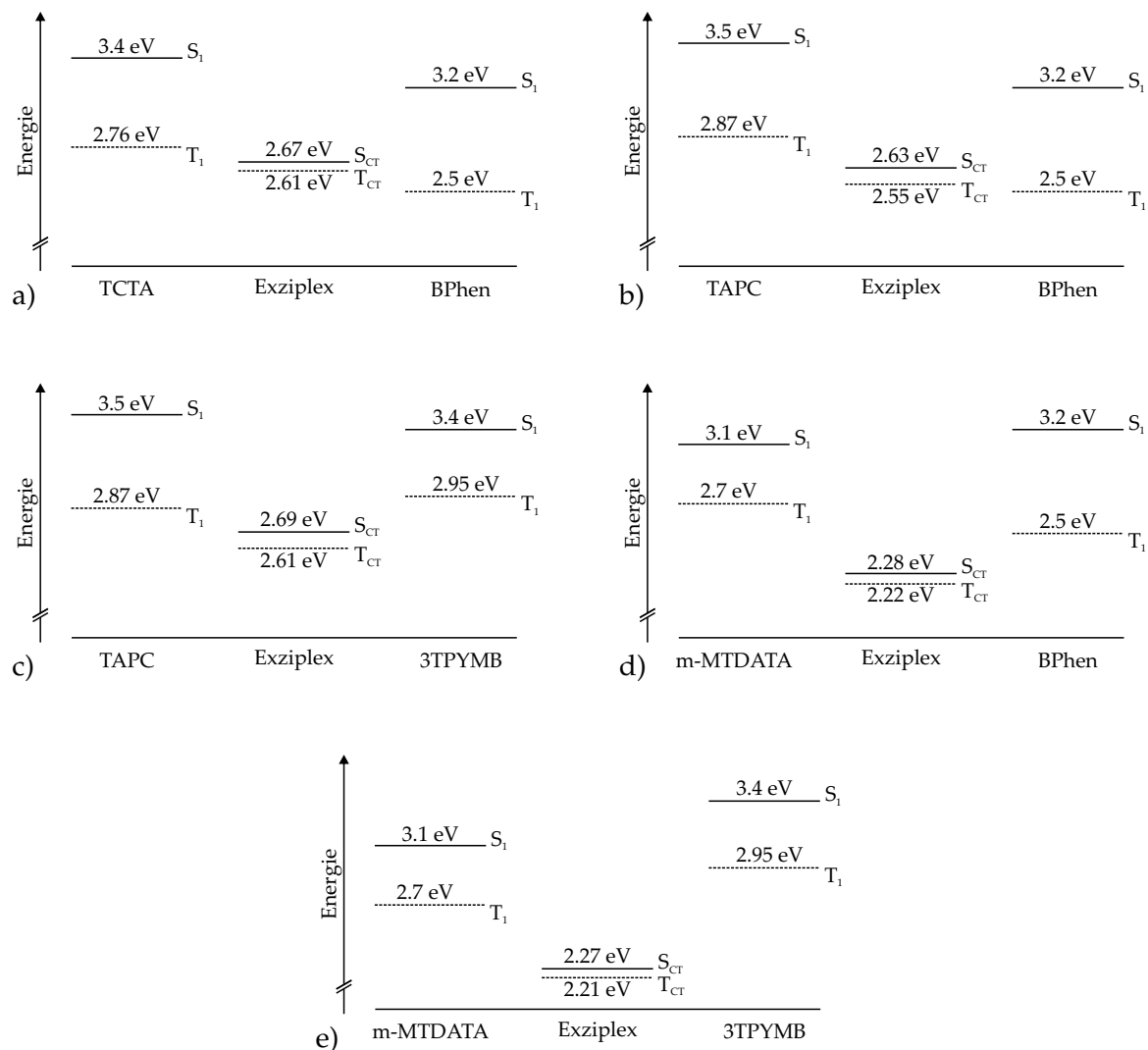


ABBILDUNG 5.7: Energiediagramme der Reinmaterialien und entsprechenden D-A-Systemen.[20, 104, 167, 186, 217–220] Die relative energetische Lage der Triplett-Exzitonen und -Exziplexe ist dabei entscheidend für die Effizienz der CT-Zustände. So können bei $T_{CT} > T_1$ CT-Triplets auf die Reinmaterialien übergehen, wo sie für die Emission als verloren gelten.

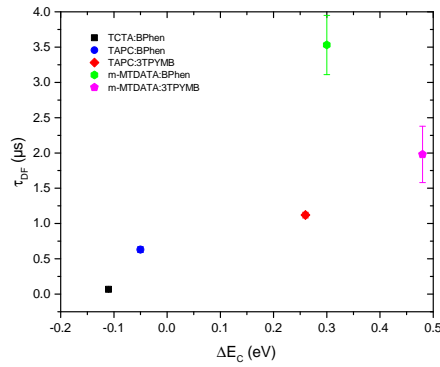


ABBILDUNG 5.8: Auftragung der verzögerten Fluoreszenz-Lebenszeit gegen das Exziplex-Confinement. Mit Ausnahme von m-MTDATA:BPhen zeigt sich hier der zuvor diskutierte Trend. Da die Deformationsenergie λ für jedes System unterschiedlich ausfallen kann, ist diese Darstellung eher qualitativ zu werten.

Zusammenhang noch einmal grafisch. Aufgrund der geringen Anzahl an Donor-Akzeptor-Systemen lässt sich hier allerdings noch keine quantitative Aussage treffen. Weiterhin gilt es zu bedenken, dass auch die Deformation λ vom Materialsystem abhängt[181, 183] und der energetische Unterschied zwischen CT-Triplett und exzitonischem Triplett von ΔE_C abweichen kann. Über den genauen Grund, weshalb m-MTDATA:BPhen von dem restlichen Mischschichten abweicht, kann ebenfalls nur spekuliert werden. Denkbar ist hier unter anderem eine D-A-Orientierung, die sich negativ auf Γ_{risc} auswirkt.[216]

5.2.4 Orientierung der Übergangsdipolmomente in Exziplexen

In einer weiterführenden Untersuchung sollen die D-A-Systeme auf eine Orientierung der Übergangsdipolmomente untersucht werden. Falls dies zutrifft, so könnte die externe Effizienz einer Exziplex-OLED im gleichen Maße wie bei TADF- [61–63] oder phosphoreszenten Emittern[72, 101] profitieren.

Die winkelabhängigen Experimente (vergl. Abschnitt 2.4.1) wurden jeweils an 20 nm dicken Mischschichten durchgeführt. Als Substrat und zur Verkapselung wurde Glas gewählt. Um die Organik vor äußeren Einflüssen zu schützen sind einige D-A-Systeme mit einer 30 nm LiF-Schicht überzogen. Diese Schutzschicht wird jeweils eingesetzt, um Degradation durch Luftkontakt oder Reaktionen mit dem Lösungsmittel des Verkapselklebstoffs zu verhindern. Die Wahl fällt hier auf LiF, da es leicht aufgebracht werden kann und über große Wellenlängenbereiche transparent ist.[222] Zur Auswertung werden abermals optische Simulationen für diese Proben durchgeführt. Die hierfür benötigten Brechungsindizes der Mischschichten werden mittels Ellipsometrie bestimmt. Abbildung 5.9 zeigt die Querschnitte der polarisierten CT-Emissionen in Abhängigkeit des Detektionswinkels. Die hier gezeigten Daten entsprechen jeweils der gemittelten winkelabhängigen Emission bei $\lambda_{max} \pm 1$ nm aus Abbildung 5.5. Die angegebenen Fehlerbalken repräsentieren dabei die Standardabweichung.

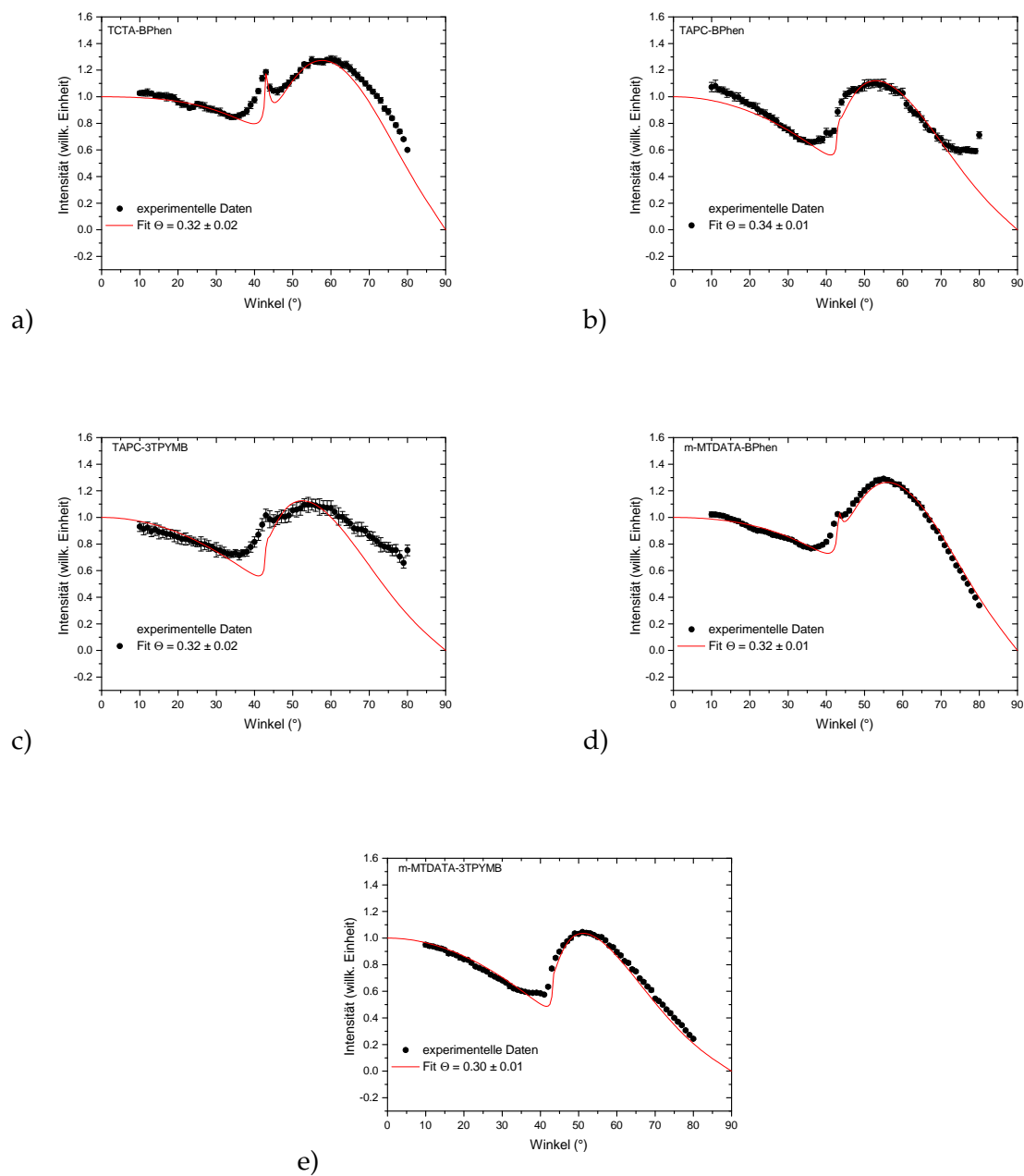


ABBILDUNG 5.9: Auswertung der winkelabhängigen Spektren mittels optischen Fits. Die hier gezeigten Daten sind den winkelabhängigen Messungen bei ungefähr λ_{\max} aus Abbildung 5.5. entnommen.

Mit diesem Ansatz soll vor allem der Einfluss einzelner Ausreißer auf die Auswertung beschränkt werden. Zugleich kann hiermit aber auch die Messgenauigkeit abgeschätzt werden. Die roten Linien in Abbildung 5.9 repräsentieren die Fits mittels Anisotropiefaktor Θ . Prinzipiell können die Messdaten, mit Ausnahme von TAPC:3TPYMB, sehr gut beschrieben werden. Dennoch sollen hier Details und einige kleinere Abweichungen der optischen Simulation näher betrachtet und in Kontext gebracht werden. So können Winkel kleiner 10° nicht gemessen werden, da hier das Streulicht die CT-Emission überdecken würde und direkte Lasereinstrahlung das Spektrometer beschädigen könnte. Weiterhin spielt in diesem Bereich auch Fluoreszenz von Verunreinigungen in den Glassubstraten eine Rolle. Im Experiment wird dieser Winkelbereich durch eine Blende abgedeckt, um diese Einflüsse auszuschließen. In einigen Fällen, wie auch in Abbildung 5.9b), können Streulicht und Glasverunreinigungen jedoch auch bis zu $20\text{--}30^\circ$ auftreten, sodass die Simulation unterhalb der Messdaten liegt. Weiterhin überschreiten die Messdaten auch im Bereich der Totalreflexion, bei ca. 40° , stets die Simulationen. Dies wird der realen Ausdehnung der Kollimatorlinse zugeschrieben, wodurch stets auch benachbarte Winkel mitdetektiert werden. Die scharfen Intensitätsspitzen in 5.9a), c) und d) wiederum entstehen bei Doppelbrechung. Weicht die Simulation wie bei TCTA:BPhen bei größeren Winkeln von den Messdaten ab, so ist die Schichtdicke nicht genau genug bestimmt. Es gilt hier anzumerken, dass die Dicken aller Mischschichten über die s-polarisierte Emission bestimmt werden und dies für die restlichen D-A-Systeme zu einer guten Übereinstimmung führt. Der Ursachen für die starken Abweichungen bei Winkeln größer 70° in TAPC:BPhen und TAPC:3TPYMB sind noch nicht geklärt. Eventuell könnte eine Bruchstelle des Quarzprismas und die damit verbundene Streustrahlung hierfür verantwortlich sein. Wie bereits zuvor angemerkt, können die optischen Simulationen die experimentellen Daten mit Ausnahme von TAPC:3TPYMB sehr gut beschreiben. Folglich darf den hieraus ermittelten Anisotropiefaktoren Glauben geschenkt werden. Mit $\Theta = 0.30 - 0.34$ zeigt sich hierbei, dass alle Mischschichten eine isotrope Orientierung der Übergangsdipolmomente aufweisen.[53] Dies begründet sich wahrscheinlich auf der Zusammensetzung der D-A-Mischschichten. So sind die einzelnen Moleküle im Idealfall komplett durchgemischt. Die Bildung von Exziplexen, und damit auch die Orientierung des Übergangsdipolmoments, kann somit als gleich wahrscheinlich in allen Raumrichtungen angesehen werden.

Auf diesen Ergebnissen aufbauend soll daher eine planare Grenzschicht untersucht werden. Dazu werden die Organiken nacheinander aufgedampft, sodass die Probengeometrie mit Glas/m-MTDATA (10 nm)/3TPYMB (10 nm) beschrieben werden kann. Exzitonen können somit nur direkt an der heterogenen Grenzfläche der beiden Organiken gebildet werden. Unter der Annahme, dass die Moleküle näherungsweise FRANK-VAN-DER-MERWE-Wachstum zeigen, ist die geometrische Ausdehnung des Elektron-Loch-Paares vorwiegend parallel zur Flächennormale. Das Übergangsdipolmoment eines Exziplexes sollte folglich hier eine Vorzugsrichtung aufweisen. Abbildung 5.10 zeigt die Messdaten bei 544 ± 1 nm. Im Gegensatz zu den zuvor betrachteten Mischschichten kann die Lage Emissionszone in den optischen Simulationen hier exakt angegeben werden. Da die Elektronen-Loch-Paare

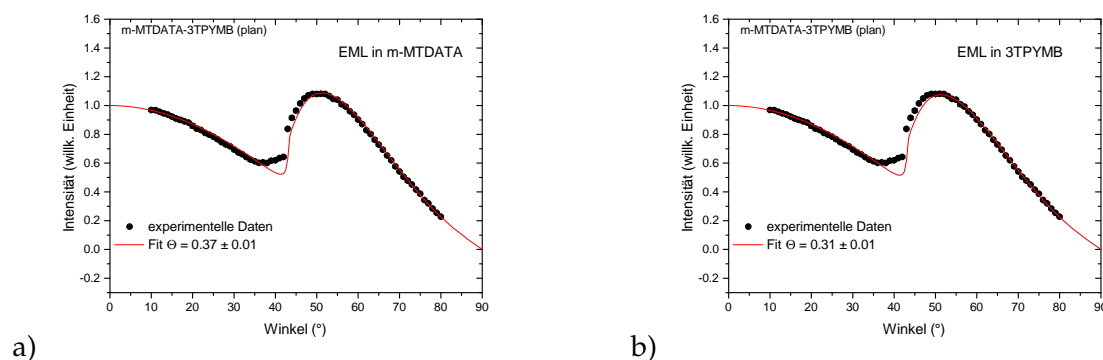


ABBILDUNG 5.10: Bestimmung der Orientierung der Übergangsdipolmomente an einer planaren m-MTDATA:3TPYMB-Grenzschicht. Die CT-Emission wurde hier jeweils einmal a) m-MTDATA und b) 3TPYMB zugeordnet. Die entsprechenden Unterschiede in den Anisotropiefaktoren Θ zeigen die Probleme bei der Simulation einer planaren Grenzschicht auf.

bei Exziplexen jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden können, entsteht ein neues Problem. So kann die CT-Emission, zur Vereinfachung der Simulation, einer der beiden Organiken zugewiesen werden. Aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes kann dies aber weitreichende Folgen für die optischen Prozesse besitzen und somit Θ verfälschen. Entsprechend unterscheiden sich auch die Fitergebnisse in Abbildung 5.10. Die Messungen sind hier stets entlang der m-MTDATA-Seite aufgenommen. Dies bedeutet, dass in a) die emittierte Strahlung lediglich die Organik-Glas- und Glas-Luft-Grenzfläche durchläuft. Letztere ist jedoch durch den Einsatz des Glasprismas faktisch nicht relevant. Wird die Emissionszone hingegen 3TPYMB zugeordnet, so tritt zusätzlich die 3TPYMB-m-MTDATA-Grenzfläche in Erscheinung. Während die Fits (rote Linien) in Abbildung 5.10 in beiden Fällen die Daten sehr gut beschreiben, so unterscheiden sich die Anisotropiefaktoren Θ gravierend. Entsprechend der Definition von Lampe *et. al* macht dies den Unterschied zwischen einer a) vorwiegend vertikalen und b) isotropen Orientierung des Übergangsdipolmoments aus.[53] Somit können auch bei den planaren Grenzschichten noch keine definitiven Aussagen getroffen werden.

5.3 Einsatz in elektrischen Bauteilen

Nachdem die Donor-Akzeptor-Systeme bisher nur in Photolumineszenzexperimenten betrachtet wurden, gilt es nun ihren Einsatz in organischen Leuchtdioden zu untersuchen. In einem ersten Schritt soll daher der Aufbau der OLEDs besprochen werden. Es werden hier jeweils planare Heteroübergänge und gemischte Emissionszonen betrachtet. Darauf folgend werden die OLED-Spektren im elektrischen Betrieb mit ihrer Photolumineszenz verglichen, um Einflüsse der Mikrokavität zu betrachten. Zum Abschluss sollen die OLED-Kennlinien besprochen und hieraus eine Rangfolge der verschiedenen D-A-Systeme erstellt werden.

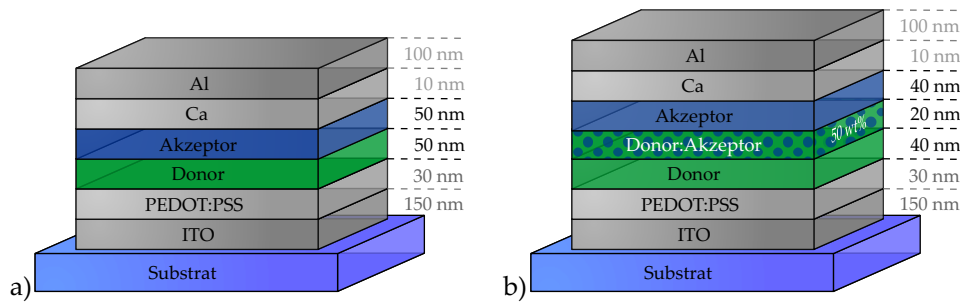


ABBILDUNG 5.11: Aufbau simpler elektrischer Bauteile mit den Donor- und Akzeptor-Materialien. Entsprechend den organischen Solarzellen benennt man die Proben nach ihren Grenzflächen.[223] In a) werden die Exzitonen an der planare Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor gebildet. In b) wiederum ist eine D-A-Mischschicht zwischen den Reinmaterialien eingeschlossen und man spricht von planar-gemischten (engl. planar-mixed) OLEDs.

5.3.1 Architektur der Exziplex-OLEDs

Der Aufbau der betrachteten OLEDs ist in Abbildung 5.11 graphisch dargestellt. Hierbei wird zwischen zwei verschiedenen Strukturen unterschieden. Werden alle Schichten nacheinander aufgetragen, entsteht eine planare D-A-Grenzfläche (engl. planar heterojunction, Abk. PHJ). Wird hingegen zwischen die Reinschichten eine 50 wt.% D-A-Mischschicht eingebracht, so ist von einer planar-gemischten Grenzfläche (engl. planar-mixed heterojunction, Abk. PMHJ) die Rede. Beide Begriffe haben ihren Ursprung in organischen Solarzellen und sollen nun im Folgenden auf OLEDs angewendet werden.[223] Die Schichtdicken der planaren OLEDs werden mittels optischer Simulationen auf maximale Lichtausbeute optimiert. Dabei wird $\lambda_{\max}(\text{TCTA} : \text{BPhen}) = 465 \text{ nm}$ als Maximum der Emission herangezogen. Aufgrund ihrer vergleichbaren CT-Spektren sollte dies auf TAPC:BPhen und TAPC:3TPYMB nur geringen Einfluss zeigen. Bei den Exziplexen bestehend aus m-MTDATA:BPhen und m-MTDATA:3TPYMB hingegen wird wegen der Emission bei höheren Wellenlängen ein nachteiliger Effekt erwartet. Ebenso kann es aufgrund der verbreiterten Emissionszone der planar-gemischten OLEDs, welche in den Simulationen nicht berücksichtigt werden kann, zu schwächerer Lichtauskopplung kommen.

5.3.2 Vergleich der Elektro- und Photolumineszenzspektren

In einem ersten Schritt gilt es hier, den Transfer von 20 nm dicken Mischschichten hin zu elektrischen Bauteilen zu verifizieren. Dazu werden die Bauteile sowohl mit einem Laser (337.1 nm) als auch elektrisch angeregt. Die Emissionsspektren sind in Abbildung 5.12 für alle D-A-Systeme dargestellt. Zum Vergleich sind weiterhin die gemessenen CT-Emissionen (grüne Linie) aus Abbildung 5.5 gezeigt. Die Intensitäten sind hierbei normiert, um die Formen der Spektren direkt miteinander vergleichen zu können.

In Abbildung 5.12a) ist die Elektrolumineszenz der planaren (rote, gestrichelte Linie) und der planar-gemischten OLED (schwarze, gestrichelte Linie) bei einer angelegten Spannung

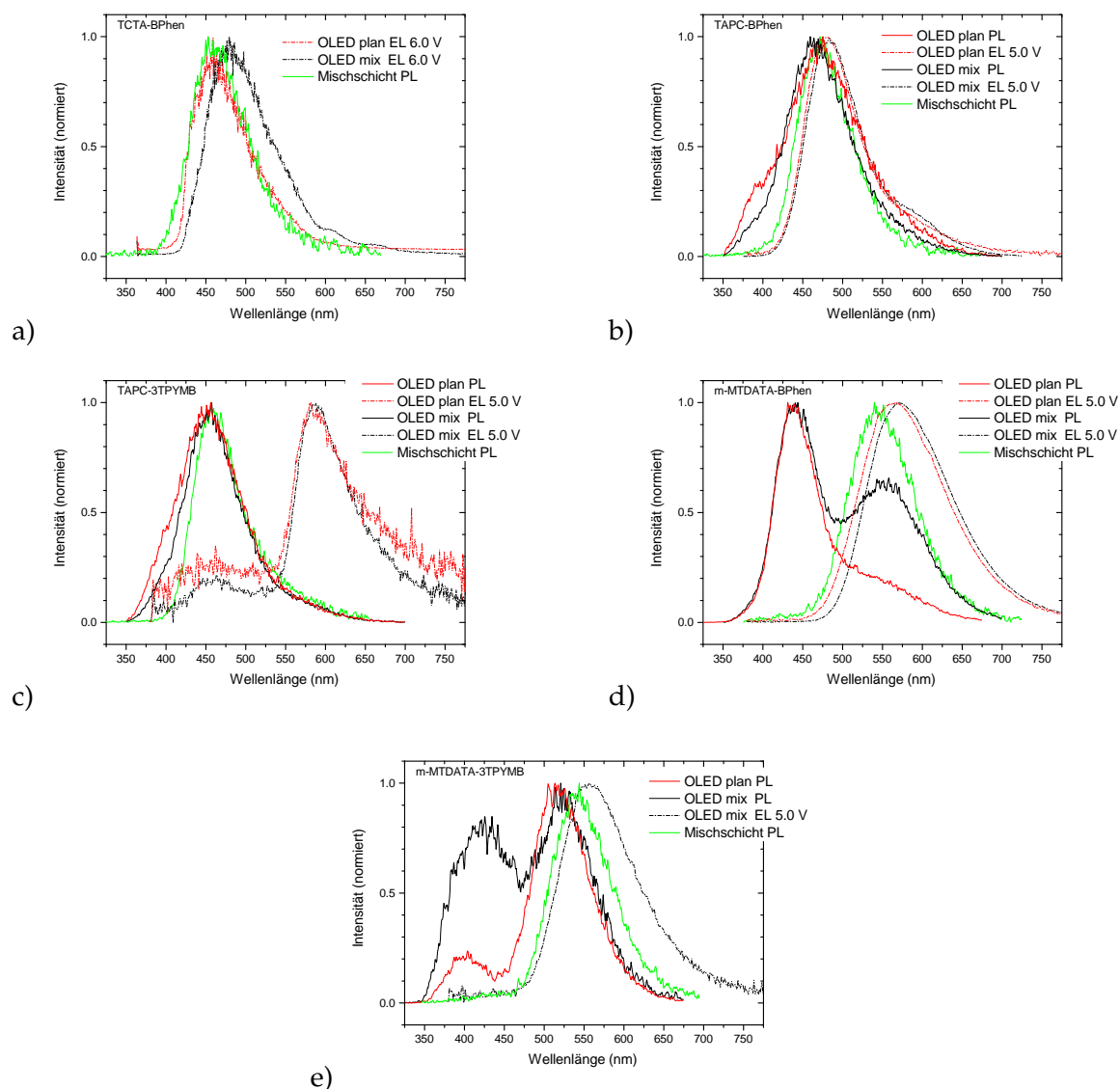


ABBILDUNG 5.12: Vergleich der EL- und PL-Spektren der verschiedenen D-A-Systeme. Dabei sind stets die planaren und planar-gemischten OLEDs der CT-Emission einer einzelnen Mischschicht gegenübergestellt.

von 6.0 V dargestellt. Erwartungsgemäß zeigt sich bei der planaren TCTA:BPhen-OLED (rote, gestrichelte Linie) kein nennenswerter Unterschied zur zuvor gemessenen CT-Emission (grüne Linie). Dies zeigt, dass die Optimierung der Schichtdicken auch für diesen Aufbau gültig ist. Die Emission der planar-gemischten OLED hingegen ist deutlich zu größeren Wellenlängen verschoben. Dies ist eine direkte Konsequenz aus der 20 nm breiten Emissionszone. Die Maxima der OLED-Spektren liegen hier ca. 25 nm auseinander. PL-Spektren dieser OLEDs wurden in [178] nicht durchgeführt und sind somit nicht vorhanden. Zusätzliche Erkenntnisse werden hieraus jedoch nicht erwartet. Tatsächlich dürften die Photolumineszenz vergleichbar zu TAPC:BPhen sein.

Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 5.12b) dargestellt. Sowohl die planare (rote Linie) als auch die planar-gemischte OLED (schwarze Linie) zeigen hier zusätzlich eine

Emission unterhalb 400 nm. Dies kann mit Hilfe von Abbildung 5.5b) eindeutig TAPC zugeordnet werden. Tatsächlich dringt der Laserstrahl von der Substratseite in die OLED ein und regt folglich in beiden Fällen zuerst die Donorschicht an. Mit der restlichen Intensität werden anschließend Exziplexe gebildet. Bei der PMHJ ist das Verhältnis aus CT- und Donoremission stärker zugunsten der CT-Emission verschoben als bei PHJ, sodass hier die linke Flanke wesentlich schwächer ausfällt. Die Lage beider Spektren stimmt hier abermals sehr gut mit dem zuvor aufgenommenen CT-Spektrum überein (grüne Linie). Eine eindeutige Aussage über den Einfluss der Mikrokavität ist hier bedingt durch die Überlagerung aus CT- und Donor-Emission nicht möglich. Die Elektrolumineszenz hingegen zeigt in beiden Fällen (gestrichelte Linien) nur die CT-Emission. Während die Form nahezu identisch ist, kann auch hier eine leichte Rotverschiebung des planar-gemischten OLED-Spektrums beobachtet werden. Im Vergleich zu TCTA:BPhen fällt diese allerdings mit ca. 5 nm wesentlich geringer aus. Es gilt hier jedoch anzumerken, dass die angelegte Spannung auf 5.0 V reduziert wurde, um den Stress auf die Organik einzuschränken. Eventuell verbessert sich hierdurch im Vergleich zu TCTA:BPhen die Ladungsträgerbalance, sodass die Emissionszone zentraler gelegen ist und der Purcell-Effekt weniger Einfluss besitzt.

Für TAPC:3TPYMB wird anhand Abbildung 5.5 ein vergleichbares Verhalten erwartet. Tatsächlich zeigen die PL-Spektren beider OLEDs (rote und schwarze Linie) ebenfalls einen nicht zu vernachlässigbaren Anteil an TAPC-Emission. Auch die Maxima stimmen nahezu perfekt mit der CT-Emission der Mischschicht überein (grüne Linie). Folglich ist die Optimierung der Einzelschichtdicken durch optische Simulationen hier ebenfalls zutreffend. Die Elektrolumineszenz der OLEDs hingegen zeigt neben der CT-Emission eine wesentlich stärkere zusätzliche Emission bei ca. 580 nm. Eine gleichartige Emission kann bei näherer Betrachtung auch an den PMHJ-OLEDs in Abbildung 5.12b) ausgemacht werden. Dass TAPC:BPhen jedoch nur eine kleine Schulter besitzt, kann der wesentlich besseren CT-Emission zugeschrieben werden. So muss wie bereits erwähnt bei der TAPC:3TPYMB OLED die Dicke der Mischschicht deutlich erhöht werden, um das Exziplexspektrum aufzunehmen. Tatsächlich wurde die Emission bei 580 nm bereits in weiteren Verbindungen mit TAPC beobachtet.[224, 225] Kalinowski *et. al* schreiben diesen Effekt der direkten Rekombination von in Fallenzuständen gefangenen Ladungsträgern zu.[224] In der Tat zeigen die Spektren von TAPC:BPhen einen Zusammenhang zwischen der angelegten Spannung und dem Anteil der Emission bei 580 nm.[167] Entsprechend werden diese als Elektromere bzw. Elektroplexe bezeichnet.[25]

Abbildung 5.12d) zeigt die OLED-Spektren von m-MTDATA:BPhen und die CT-Emission der Mischschicht (grüne Linie). Erneut kann in den PL-Spektren (rote und schwarze Linie) die Donoremission, hier m-MTDATA, beobachtet werden. Entgegen den bisherigen D-A-Systemen übersteigt diese die Exziplexemission jedoch deutlich. Wie zu erwarten, ist dieser Effekt in den planaren OLEDs stärker als bei PMHJ. Die Lage der CT-Emission sowie ihr Maximum stimmt im Rahmen der Genauigkeit gut überein. Als Ursache für die Rezessivität der CT-Emission ist sowohl eine starke m-MTDATA-Absorption als auch eine schwache

Exziplexformung denkbar. Die EL-Spektren hingegen zeigen keinerlei nennenswerte Auffälligkeiten. So ist die PMHJ-OLED im Vergleich zu PHJ-OLED erneut leicht rotverschoben. Die Rotverschiebung beider Spektren, verglichen mit der CT-Emission der Mischschicht, ist hier abermals der Mikrokavität zuzuschreiben.

Abschließend sollen die OLED-Spektren von m-MTDATA:3TPYMB in Abbildung 5.12e) betrachtet werden. Erneut zeigt sich hier sowohl bei den planaren (rote Linie) als auch den planar-gemischten (schwarze Linie) eine starke m-MTDATA-Emission. Im Vergleich zu m-MTDATA:BPhen ist hier die CT-Emission jedoch wesentlich stärker. Allerdings ist die Dominanz der Exziplexemission bei den planaren OLEDs wesentlich ausgeprägter. Dies steht in starkem Kontrast zu den bisherigen Beobachtungen. So lässt sich daraus schließen, dass sich die CT-Zustände bei den planar-gemischten OLEDs deutlich schlechter ausbilden. Bei den elektrischen Spektren kann nur die planar-gemischte OLED untersucht werden, da die planare OLED bereits bei den Kennlinien stark degradierte. Es zeichnet sich hier jedoch abermals eine leichte Rotverschiebung der CT-Emission ab. Auch sonst zeigt das EL-Spektrum hier keinerlei Besonderheiten, sodass auf eine EL-Aufnahme der planaren OLED verzichtet wird.

5.3.3 Elektrische Kennlinien der OLEDs

Aufgrund des simplen Probenaufbaus wird auf eine Bestimmung der externen Quanteneffizienz verzichtet. Allerdings kann aus den Kennlinien bereits eine Rangordnung ihrer Güte als OLEDs erstellt werden. Da jedoch TCTA:BPhen, TAPC:BPhen bläulich leuchten, während TAPC:3TPYMB, m-MTDATA:BPhen und m-MTDATA:3TPYMB grünes Licht emittieren, ist ein Vergleich der Luminanz aller Proben nicht sinnvoll. So ist die Sensitivität des menschlichen Auges und damit der Strom einer Photodiode mit photometrischem Filter stark wellenlängenabhängig.[226] Daher werden hier nur TCTA:BPhen mit TAPC:BPhen sowie TAPC:3TPYMB mit m-MTDATA:BPhen und m-MTDATA:3TPYMB verglichen. Abbildung 5.13 zeigt hierzu die entsprechenden Kennlinien der verschiedenen D-A-Systeme. Die Strom-Spannungs-Kennlinien (rote und schwarze Linien) zeigen dabei in allen OLEDs vergleichbare Leckströme. Einzig die planar-gemischte TAPC:BPhen-OLED liegt hier fast eine Größenordnung höher. Da dies allerdings auf die PMHJ-Bauteile dieser Serie beschränkt ist, deutet dies auf Verunreinigungen des Glassubstrats oder der PEDOT:PSS-Lösung hin.

Injektion der Ladungsträger in die Organiken findet bei allen Systemen bei ca. 2.0-2.5 V statt. Der anschließende Anstieg der Stromdichte ist nach dieser Einsatzspannung in den TAPC:3TPYMB-OLEDs am steilsten. Mit Blick auf die Elektromere, die in diesem System nachgewiesen wurden, kann hier von einer höheren Dichte an Fallenzuständen ausgegangen werden. Tatsächlich erreicht hier der Idealitätsfaktor ($n = \frac{q}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial \ln(j)}$) den Mindestwert $n = 1.95$ und deutet somit abermals auf Rekombination der Fallenzustände hin.[227] Die übrigen D-A-Systeme besitzen einen deutlich schwächer ausgeprägten Anstieg. Bei 5.0 V erreichen die OLEDs stets ca. 10 mA/cm^2 , womit ein qualitativer Vergleich der Leuchtkraft der verschiedenen OLEDs gewährleistet ist. Einzige Ausnahme ist hier die planar-gemischte

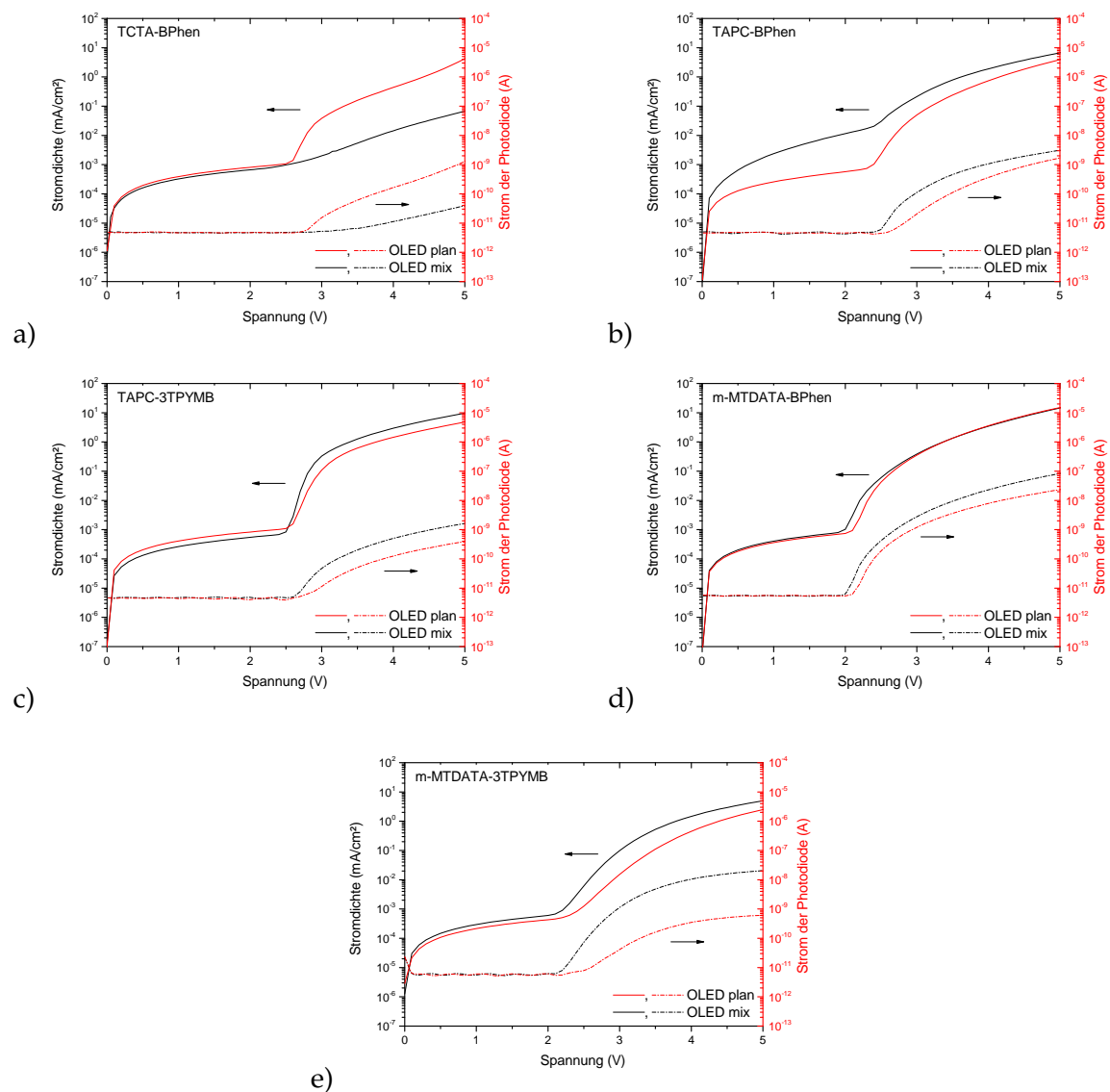


ABBILDUNG 5.13: Kennlinien der planaren und planar-gemischten OLEDs. Um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Exzipleken zu gewährleisten ist hier der Photostrom gewählt.

TCTA:BPhen-OLED, welche deutlich geringere Ströme zeigt. Offensichtlich beeinflusst hier die Mischschicht den Ladungstransport stark. Entsprechend gering fällt hier auch der Strom der Photodiode im Vergleich zur PHJ-OLED aus. Bei den weiteren D-A-Systemen hingegen ist der Photostrom der planar-gemischten Bauteile wesentlich größer als bei den planaren. Dies entspricht viel eher den Erwartungen, da hier deutlich mehr Grenzflächen vorhanden sind und somit mehr CT-Zustände gebildet werden können.

Im direkten Vergleich ist die Lichtausbeute bei TCTA:BPhen-OLEDs stets geringer als bei TAPC:BPhen-Bauteilen. So ist der Strom der Photodiode bei den letztgenannten Proben zwei- bis dreifach so groß. Rein von den Zahlenwerten ist TAPC:3TPYMB hier zwar durchaus vergleichbar, allerdings wird in diesen Proben die CT-Emission fast vollständig von

Elektromeren unterdrückt. Entsprechend den Spektren in Abbildung 5.12 ist hier der Vergleich mit Bauteilen basierend auf m-MTDATA angebracht. Dabei sticht abermals die Kombination aus m-MTDATA:BPhen mit ca. 1×10^{-7} A hervor. Der Strom der Photodiode der planar-gemischten m-MTDATA:3TPYMB-OLED sinkt hier auf ca. ein Fünftel ab. Bei den planaren Proben ist die Leuchtdichte fast eine Dekade geringer. Allerdings sind diese Proben sehr stark von Degradation betroffen, sodass hier noch Potential nach oben vorhanden ist. Tendenziell korreliert also in beiden Vergleichen der Strom der Photodiode mit dem Exziplex-Confinement. TAPC:BPhen bestätigt damit, dass hinter der deutlich längeren verzögerten Zerfallszeit mehr steckt und von großem Interesse für weiterführende Untersuchungen auf dem Gebiet der Exziplexe ist. Weiterhin eignen sich hier auch TAPC:BPhen und m-MTDATA:3TPYMB.

5.4 Folgerung und weiterführende Untersuchungen

Mit Blick auf die ersten erfolgreichen Implementierungen von Exziplexen in organischen Leuchtdioden[165] gilt es, ein tiefer gehendes Verständnis über die strahlenden und nicht-strahlenden Prozesse zu gewinnen. Die hier gezeigten Experimente offenbaren dabei mögliche Ansatzpunkte für eine weitergehende Forschung. So zeigen alle betrachteten Donor-Akzeptor-Mischungen breite, strukturlöse und rotverschobene CT-Emissionen bei Anregung mit einem Laser. Die Emissionen der Reinmaterialien verschwinden hierbei vollständig. Eine a-priori Bestimmung der emittierten Energie ist dabei noch nicht möglich. Ein Energielevelldiagramm nach Abbildung 5.2 kann somit nur experimentell bestimmt werden. $S_{1,CT}$ kann hierbei direkt aus den Emissionsspektren abgelesen werden. Die Energie der CT-Tripletts hingegen kann indirekt über eine temperaturabhängige Analyse der verzögerten Fluoreszenz gewonnen werden. Dabei wird mit Hilfe eines modifizierten Arrhenius-Fits die Aufspaltung der Singulett-Triplett-Zustände ΔE_{ST} bestimmt und auf $T_{1,CT}$ zurückgerechnet. Die Werte für die hier betrachteten D-A-Systeme liegen dabei recht nahe beieinander. In erster Näherung kann hieraus eine vergleichbare räumliche Trennung der beteiligten Ladungsträger angenommen werden. Im Detail könnten hier jedoch auch relative D-A-Orientierungen die Austauschwechselwirkung beeinflussen.[216] Eine Bestimmung der CT-Energie kann prinzipiell durch eine Betrachtung Absorptions- und Emissionsspektren erfolgen. Da die Absorption der CT-Zustände jedoch äußerst gering ist[178], zeigen erste Versuche hier keinen Erfolg. In weiterführenden Experimenten sollen daher IPCE-Messungen an den D-A-OLEDs erfolgen, da diese wesentlich sensitiver sind.

Weiterhin kann mit Hilfe der zeitaufgelösten Experimente ein exzitonischer Verlustkanal identifiziert werden. Liegen die CT-Tripletts energetisch höher als die Triplett-Zustände der Reinmaterialien, so wandeln sich diese in exzitonische Tripletts um. Da es sich bei diesen Organiken um fluoreszente Materialien handelt, ist in diesen die strahlende Rekombination der Triplett-Exzitonen ausgeschlossen. Entsprechend sinkt die Lebenszeit und damit verbunden die Quantenausbeute der verzögerten Fluoreszenz. Eine quantitative Beschreibung dieses Effekts ist jedoch durch die unbekannte CT-Energie noch nicht möglich.

Ferner kann keine eindeutige Effizienzsteigerung durch eine Orientierung der Übergangsdipolmomente beobachtet werden. Die Mischschichten zeigen hier mit $\Theta = 0.30-0.34$ eine isotrope Verteilung. Dies entspricht den Erwartungen einer vollkommen durchmischten D-A-Zusammensetzung, bei der die Exziplexe gleichverteilt in alle Raumrichtungen orientiert sind. Die Untersuchung der planaren Grenzschichten hingegen gestaltet sich aufgrund der heterogenen Form der CT-Zustände als schwierig. Der Exziplex kann somit nicht eindeutig einem der beiden Materialien und damit dessen Brechungsindex zugeordnet werden. Die entsprechende Auswertung zeigt starke Unsicherheiten und schwankt zwischen isotroper und bevorzugt vertikaler Orientierung der Übergangsdipolmomente.

Abschließend wird noch der Einsatz in simplen organischen Leuchtdioden betrachtet. Mit Ausnahme von TAPC:3TPYMB und TAPC:BPhen sind hier ausschließlich die Spektren der CT-Emission zu beobachten. Die Mikrokavität hat hier durch eine Optimierung der Schichtdicken kaum Einfluss. Bei den Proben mit TAPC wird hingegen eine weitere Emission bei elektrischer Anregung beobachtet. In TAPC:BPhen ist diese nur schwach zu erkennen, während sie in TAPC:3TPYMB die CT-Emission fast vollständig unterdrückt. Weitere Untersuchungen mit diesem Donormaterial zeigen diesen Effekt ebenfalls und ordnen ihn Elektromeren zu.[224] Prinzipiell können damit sogar warm-weiße OLEDs realisiert werden.[225] In dieser Arbeit liegt jedoch der Fokus auf Exziplexen, sodass TAPC:3TPYMB nicht weiter verfolgt wird. Bei den OLED-Kennlinien wird, mit Blick auf eine direkte Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Emissionsspektren, die Leuchtkraft durch den Strom einer Photodiode beschrieben. Hierbei zeigen die planar-gemischten Bauteile in aller Regel die höhere Leuchtkraft. Auch bestätigen sich damit die Erkenntnisse aus Abschnitt 5.2.3. So korreliert hier die Leuchtkraft mit dem Exziplex-Confinement. Das Donor-Akzeptor-System m-MTDATA:BPhen zeigt somit nicht nur die größte Lebenszeit der verzögerten Fluoreszenz, sondern auch die höchste Lichtausbeute. Weiterführende Untersuchungen zur Bestimmung der intrinsischen Quanteneffizienz dieser Systeme könnten diese Beobachtung weiter bestärken.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Die hier diskutierten Untersuchungen behandeln drei sehr unterschiedliche Aspekte organischer Leuchtdioden. Im Grunde jedoch zielen alle Experimente auf eine Steigerung der OLED-Effizienz ab. So sind hohe externe Quanteneffizienzen gerade bei blauen Emittern entscheidend, um warm-weiße organische Leuchtdioden als zukunftsweisende Leuchtmittel zu etablieren. Die gezielte Energieverteilung auf die unterschiedlichen Farbstoffe erlaubt es weiterhin, die gewünschte Farbtemperatur zu realisieren. Auch erlaubt die Kenntnis über die Ursache von Effizienzverlusten, diese eventuell in zukünftigen Bauteilen zu minimieren. Die zeitaufgelöste Spektroskopie erweist sich dabei in Kombination mit optischen Simulationen als äußerst mächtiges und vielseitig einsetzbares Werkzeug. So können hier aus den Lebenszeiten der Exzitonen-/Exziple-Zustände detaillierte Informationen zu molekularen Prozessen gewonnen werden. Ergänzt mit winkelabhängigen Messungen lassen sich hieraus wertvolle Schlüsse, in den betrachteten Themengebieten ziehen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse und eventuell weiterführende Schlüsse der einzelnen Untersuchungen sollen hier nochmals dargestellt werden.

Effizienzverluste bei elektrischem Betrieb

Der Einbruch der Effizienz mit steigender Stromdichte ist eines der größten Probleme organischer Leuchtdioden. Eine detaillierte Kenntnis der zu Grunde liegenden Mechanismen/Ursachen hierzu ist entscheidend für die Verbesserung zukünftiger Bauteile. Die Analyse der Effizienzverluste wurde in der Vergangenheit zumeist durch TTA beschrieben. Eine weit verbreitete Untersuchungsmethode betrachtet den Verlauf der externen Quanteneffizienz mit steigender Stromdichte. Ein bedeutender Nachteil hierbei ist der bisher unberücksichtigte Einfluss von γ . So lässt sich $\eta_{\text{ext},0}$ bei einer stromdichteabhängigen Ladungsträgerbalance nicht fehlerfrei bestimmen. Somit wird dieser wichtige Parameter tendenziell eher unterschätzt. Mit der kombinierten Anregung zu Elektro- und Photolumineszenz wird hier eine Alternative vorgestellt. Der klare Vorteil dieser Untersuchungsmethode ist der direkte Zugang zu exzitonischen Verlustprozessen über die Lebenszeit der angeregten Zustände. Die Messung ist dabei selbst bei verschwindend geringen Stromdichten noch präzise. Dies wird ermöglicht, da die Ladungsträgerbalance lediglich die externe, nicht jedoch die interne,

Quanteneffizienz beeinflusst. Erste EL-PL-Analysen an Bauteilen mit verschiedenen Dotierkonzentrationen zeigen bereits vielversprechende Ergebnisse. So können mit dieser Messmethode sowohl TTA- als auch TPQ-dominierte Verluste ausgemacht werden. Durch systematische Untersuchungen verschiedenster Emissionszonen mit variierender Dotierkonzentration der Farbstoffmoleküle könnten somit detaillierte Kenntnisse über die nichtstrahlenden Zerfallsraten bzw. die Konkurrenz von TTA und TPQ gewonnen werden. Hierbei bedarf es allerdings noch eines Nachweis, dass die Rekombinationszone selbst bei geringen Farbstoffdichten nicht von der Messmethode beeinflusst wird.

Weiterhin könnten beispielsweise gemischte Matrizen, bestehend aus elektronen- und lochleitenden Materialien, einen Einfluss von γ auf die Analyse der Effizienzverluste unterdrücken. Ebenso vielversprechend wäre ein Austausch des phosphoreszenten Farbstoffs. So wird eine reduzierte Agglomeration von Emitttermolekülen dem (acac)-Liganden zugeschrieben.[228] Mit dem Einsatz von Ir(ppy)₃ könnte somit TTA bei allen Farbstoffkonzentrationen als dominanter Prozess zu beobachten sein.

Exzitonendiffusion

Mit Blick auf warm-weiße organische Leuchtdioden ist der Energietransfer über Exzitonendiffusion ein Schlüsselfaktor zur exakten Farbmodulation.[96, 106] Das betrachtete System mit Ir(ppy)₃ und Ir(MDQ)₂(acac), getrennt durch eine Zwischenschicht aus α -NPD und TMM004, zeigt hier einen Energietransfer zwischen den beiden Farbstoffen. Es kann eine deutliche Verlängerung der Phosphoreszenz beobachtet werden, die abhängig von der zurückgelegten Wegstrecke ist. Die verzögerte Zerfallszeit steigt hier linear mit der Dicke der Zwischenschicht an. Dabei wirkt sich die Konzentration der tripletblockenden Organik TMM004 negativ auf die Bewegungsfreiheit der Exzitonen aus und verstärkt diesen Effekt zusätzlich. Durch kinetische Monte-Carlo-Simulationen mittels bumblebee™ kann dieser Effekt eindeutig der Triplettdiffusion zugeordnet werden. Ein entsprechender Lösungsansatz für die Diffusionsgleichung begründet den linearen Verlauf. Dabei wird in einem idealen Transportmaterial für Triplets ein quadratischer Zusammenhang erwartet. Allerdings wirken nichtstrahlende Zerfallsprozesse in α -NPD der Diffusion entgegen und reduzieren die verzögerte Zerfallszeit. Hieraus resultiert der lineare Anstieg. Schlussendlich können alle experimentellen Beobachtungen mit den Simulationen qualitativ reproduziert und erklärt werden. Eine quantitative Auswertung, insbesondere der Diffusionskonstante, ist derzeit jedoch noch nicht möglich. Weitere Simulationen sollen sich in Zukunft mit dem Einfluss von TTA und einer Optimierung der Simulationsparameter beschäftigen.

Exziplexe in organischen Leuchtdioden

Exziplexe als Alternative zu phosphoreszenten Molekülen haben eine vielversprechende Zukunft vor sich. Details zu effizienzbeeinflussenden Mechanismen sind hingegen noch nicht geklärt. Die durchgeführten Analysen verschiedener Donor-Akzeptor-Systeme geben

einen Überblick bereits bekannter Fakten und potentiell interessanter Parameter. So ist besonders das Energielevelldiagramm wichtig zur Erklärung von Verlustprozessen. Die Niveaus der Singulett- und Triplett-Exziplexe können durch PL-Experimente ermittelt werden. Letztere sind hingegen nur mit Hilfe von temperaturabhängigen zeitaufgelösten Messungen zugänglich. Eine Bestimmung der CT-Energie ist hierbei lediglich aus Fits der Absorptions- und Emissionsspektren möglich.

Mit dem sogenannten Exziplex-Confinement kann hier bereits ein potentieller Verlustkanal und sein Nachweis vorgestellt werden. So können mit Hilfe des Energielevelldiagramms die Triplettenergie der CT-Zustände und Reinmaterialien miteinander verglichen werden. Liegen Letztere energetisch niedriger, so wandern Exziplexe auf die Reinmaterialien ab und bilden Triplett-Exzitonen. In fluoreszenten Organiken ist dies gleichbedeutend mit einer Reduktion der internen Quanteneffizienz. Bei den Exziplexen kann dieser Effekt ebenfalls als nichtstrahlender Zerfallsprozess gewertet werden, der die Lebenszeit der verzögerten Fluoreszenz verringert. Qualitativ lässt sich diese Beobachtung durch die elektrischen Kennlinien simpler OLEDs bestätigen. So korreliert hier eine große Lebenszeit der verzögerten Fluoreszenz mit einer höheren Leuchtkraft. Weiterhin kann in den Systemen mit TAPC ein Konkurrenzprozess, namentlich Elektromere, beobachtet werden.

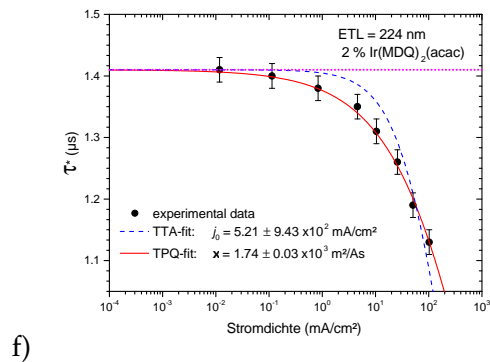
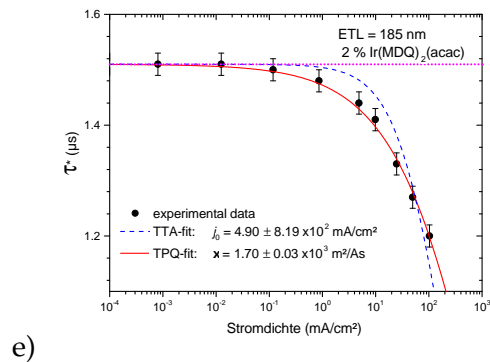
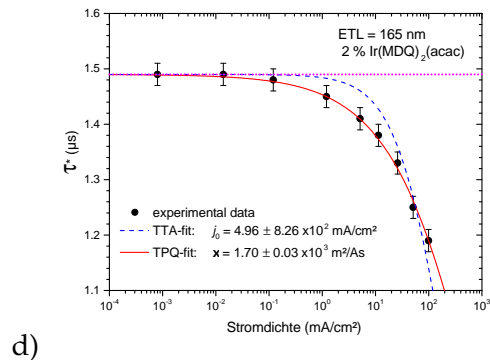
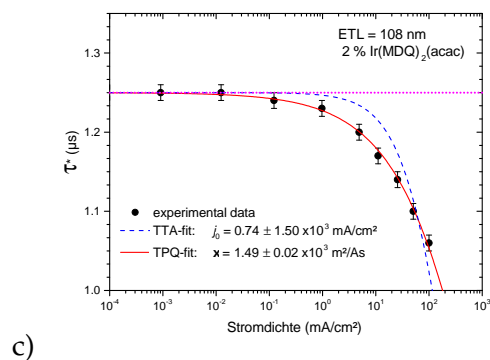
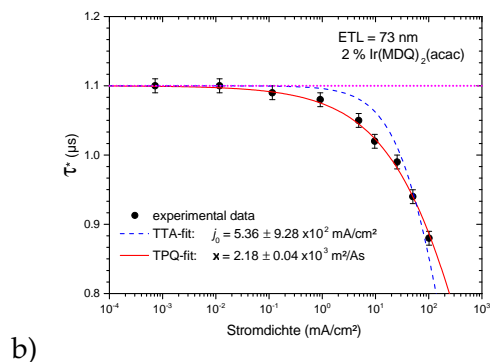
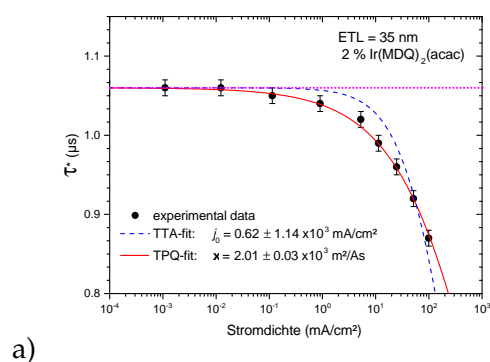
Ebenfalls wird mit winkelabhängigen Untersuchungen versucht, die Orientierung der Übergangsdipolmomente der Exziplexe zu bestimmen. In Mischschichten zeigt sich hier eine isotrope Verteilung, die allerdings auch durch die willkürliche Orientierung der Exziplexe erklärt werden könnte. Erste Versuche, die Messmethode auf planare Grenzflächen zu übertragen, offenbaren Probleme mit der Zuordnung der Exziplexe zu den beteiligten Organiken. Die Resultate variieren hier je nach Zuordnung zwischen einer isotropen und bevorzugt vertikalen Orientierung der Übergangsdipolmomente.

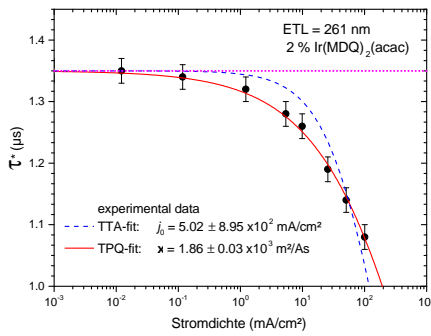
Die in dieser Arbeit vorgestellten Systeme zeigen das Potential, welches Exziplex-OLEDs besitzen. So sind bereits bei simplen Bauteilen hohe Leuchtdichten zu beobachten, die jedoch durch einen optimierten Aufbau deutlich verbessert werden könnten. Weiterführende Untersuchungen haben das Ziel eine quantitative Beschreibung des Exziplex-Confinements zu erlangen. Mit einer detaillierten Kenntnis der strahlenden und nichtstrahlenden Zerfallsmechanismen sind Exziplexen vielversprechende Kandidaten für organische Leuchtdioden. Die in dieser Arbeit betrachteten Untersuchungen der Exziplexe können dabei als ersten Schritt verstanden werden.

Anhang

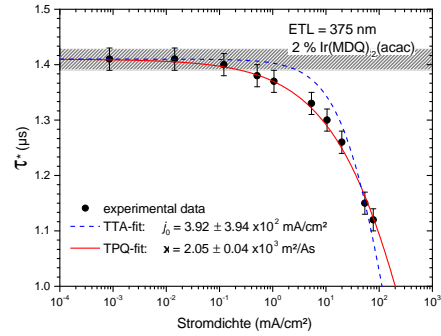
Anhang A

Überblick sämtlicher EL-PL-Untersuchungen bei Proben mit Farbstoffkonzentrationen von 2, 8 und 16 wt.%. Die Untersuchungsmethode ist ausführlich in Abschnitt 3.2.3 beschrieben.



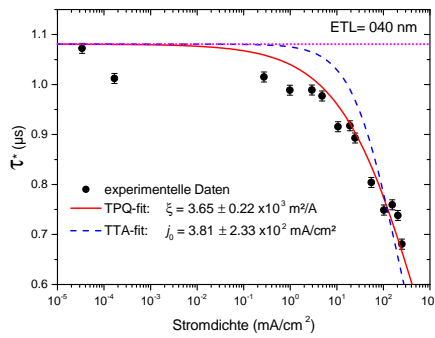


g)

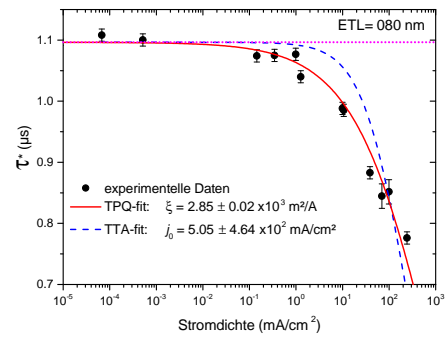


h)

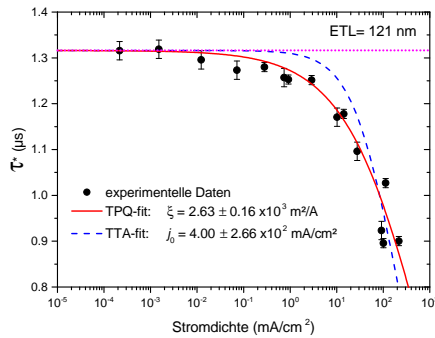
ABBILDUNG 1: Lebenszeitanalysen mittels kombinierter EL-PL-Anregung bei einer Farbstoffkonzentration von 2 wt.%. Die horizontalen Linien entsprechen der PL-Lebenszeit (ohne elektrisches Feld). Dabei zeigt sich bei allen Graphen, dass der TPQ-Fit die experimentellen Daten besser beschreiben kann.



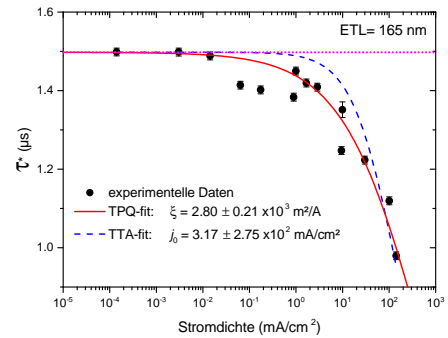
a)



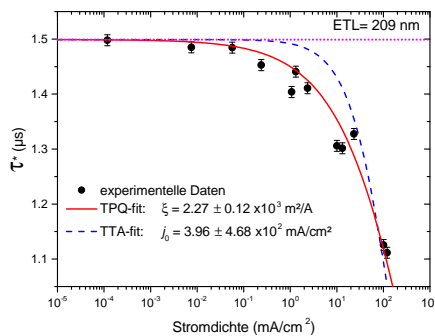
b)



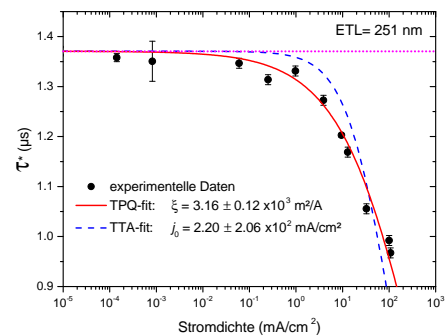
c)



d)



e)



f)

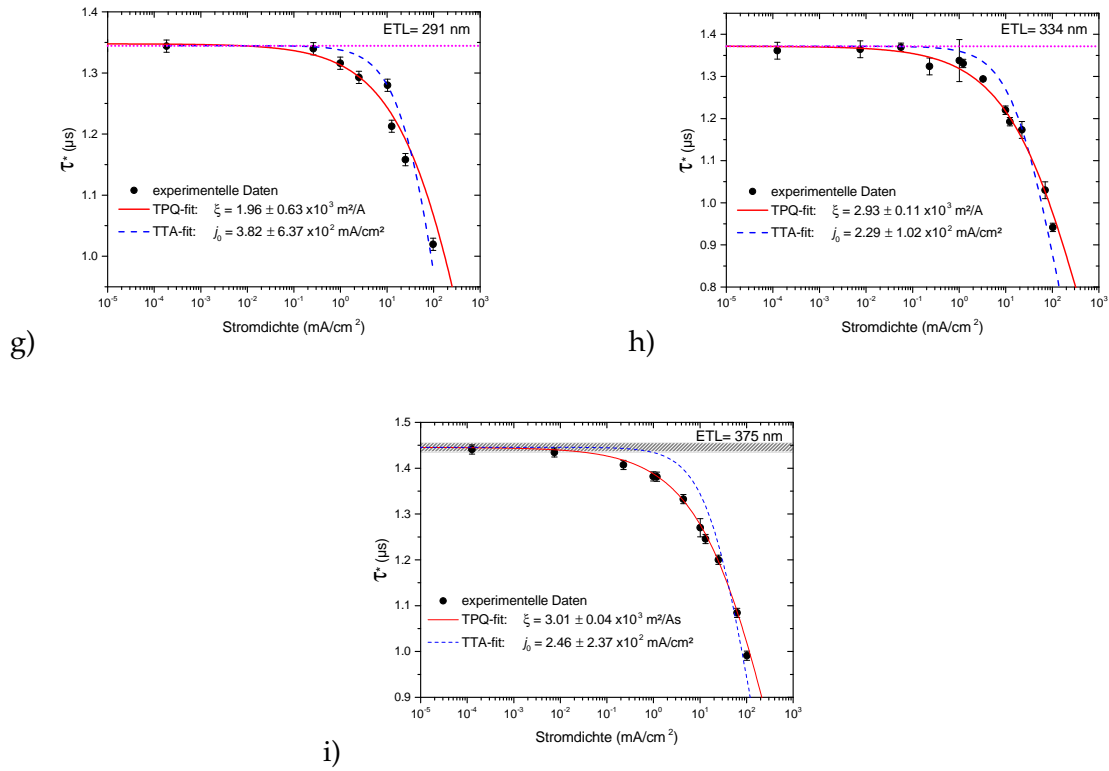
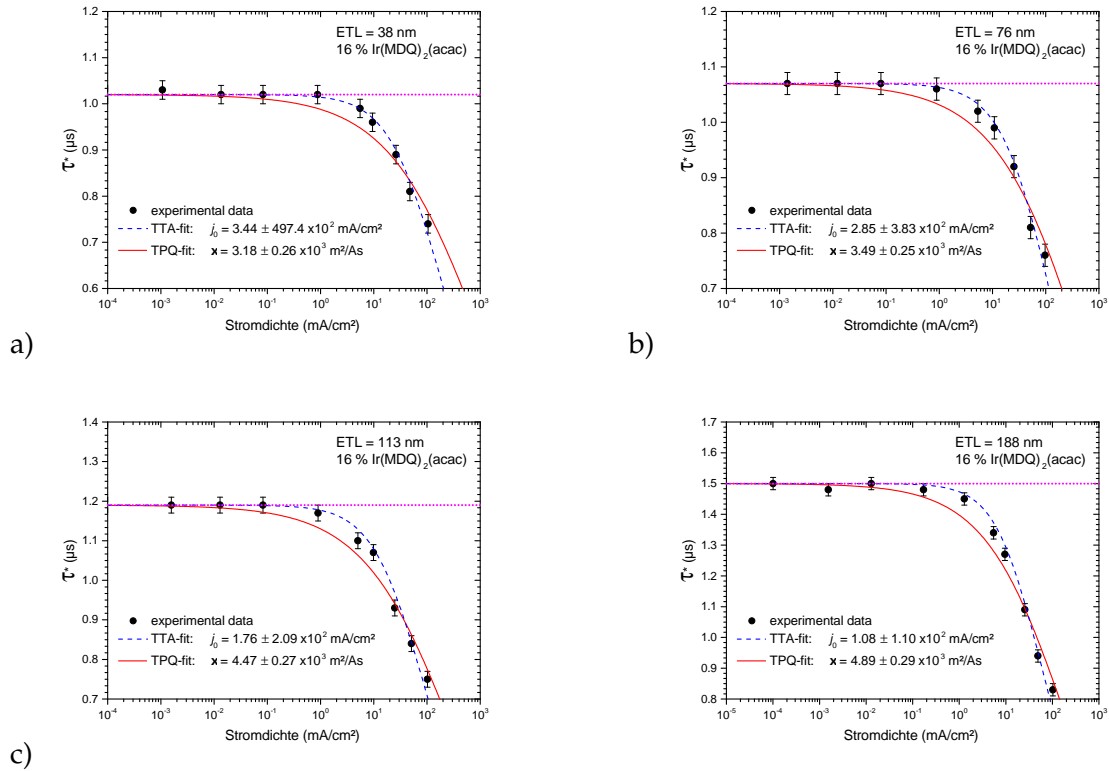


ABBILDUNG 2: Lebenszeitanalysen mittels kombinierter EL-PL-Anregung bei einer Farbstoffkonzentration von 8 wt.%. Die horizontalen Linien entsprechen der PL-Lebenszeit (ohne elektrisches Feld) Dabei zeigt sich bei allen Graphen, dass der TPQ-Fit die experimentellen Daten besser beschreiben kann.



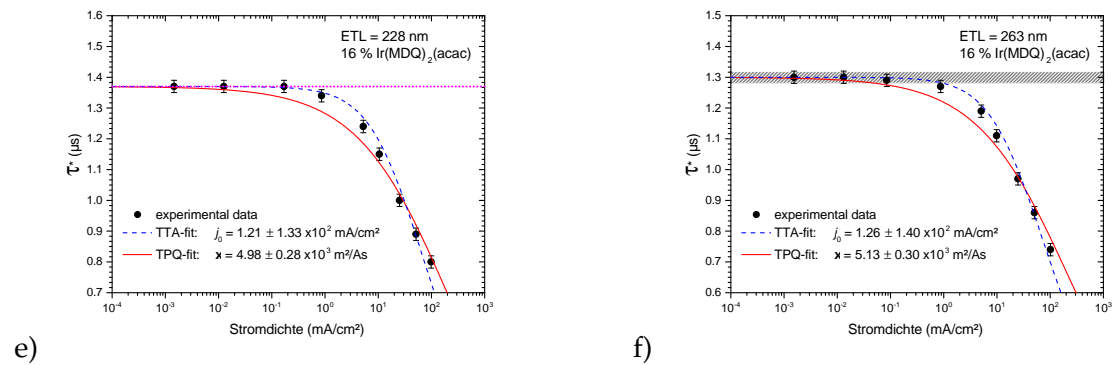


ABBILDUNG 3: Lebenszeitanalysen mittels EL-PL-Kombination bei OLEDs mit 16 wt.% Ir(MDQ)₂(acac): α -NPD. Die horizontalen Linien entsprechen der PL-Lebenszeit (ohne elektrisches Feld) Dabei zeigt sich bei allen Graphen, dass der TTA-Fit die experimentellen Daten besser beschreiben kann.

Anhang B

Hier sollen die wichtigsten Materialparameter der kinetischen Monte-Carlo-Simulationen vorgestellt werden. Für die in den Abschnitten 4.4.2, 4.4.6 und 4.4.7 vorgestellten Fragestellungen werden lediglich α -NPD, TMM004 und $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ benötigt. Die genauen nichtstrahlende Zerfallsraten $\Gamma_{\text{nr,T}}$ von α -NPD und TMM004 sind nicht bekannt und werden für die Simulation abgeschätzt. Da es sich bei beiden Materialien um fluoreszente Halbleiter handelt, wird ein strahlender Zerfall der Triplettzustände auf diesen Materialien ausgeschlossen. Typische Werte für die molare Masse organischer Halbleiter liegen in dem Bereich 400-800 g/mol.[34] Da die genauen Daten zu TMM004 dem Autor nicht vorliegen, wird hier $M(\text{TMM004}) = 600 \text{ g/mol}$ angenommen. Man beachte, dass sich die Zusammensetzungen der gemischten Zwischenschichten in den kinetischen Monte-Carlo-Simulationen um ca. 5 % von den realen Proben unterscheiden kann. Weiterhin ist hier anzumerken, dass die Zerfallsraten von $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ nur für eine Dotierkonzentration von 8 wt.% in α -NPD gültig sind.

TABELLE 1: Zusammenfassung der wichtigsten Simulationsparameter für die Untersuchung der Exzitonendiffusion in Abschnitt 4.5.2.

	α -NPD	TMM004	$\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$
E_{HOMO}	-5.5 eV [93]	-6.2 eV [135]	-5.35 eV [111]
E_{LUMO}	-2.4 eV [93]	-2.8 eV [135]	-2.75 eV [111]
E_{T}	2.26 eV [131]	2.57 eV [105]	2.0 eV [131]
$\Gamma_{\text{r,T}}$	-	-	$5.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ [95]
$\Gamma_{\text{nr,T}}$	10^4 s^{-1}	10^4 s^{-1}	$2.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ [95]
M	588.74 g/mol [34]	600 g/mol	777.88 g/mol [34]

Abkürzungsverzeichnis

In alphabetischer Reihenfolge:

CF	Kapazität-Frequenz(-Messung) (engl. C apacitance- F requency)
CQ	Konzentrationsverlust (engl. C oncentration Q uenching)
CT	Ladungstransfer (engl. C harge T ransfer)
CV	Kapazität-Spannungs(-Messung) (engl. C apacitance- V oltage)
EBL	Elektronenblockerschicht (engl. E lectron B locking L ayer)
EIL	Elektroneninjectionsschicht (engl. E lectron I njection L ayer)
EML	Emissionsschicht (engl. E mission L ayer)
EQE	externe Quanteneffizienz η_{ext} (engl. E xternal Q uantum E fficiency)
ET	Energietransfer (engl. E nergy T ransfer)
ETL	Elektronentransportschicht (engl. E lectron T ransport L ayer)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl. D ensity- F unctional T heory)
FET	Feldeffekttransistor (engl. F ield- E ffect T ransistor)
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer (engl. F örster R esonance E nergy T ransfer)
FWHM	Halbwertsbreite (engl. F ull W idth at H alf M aximum)
GL	Generationsschicht (engl. G eneration L ayer)
HBL	Lochblockerschicht (engl. H ole B locking L ayer)
HIL	Lochinjectionsschicht (engl. H ole I njection L ayer)
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl. H ighest O ccupied M olecular O rbital)
HTL	Lochtransportschicht (engl. H ole T ransport L ayer)
IC	innere Umwandlung (engl. I nternal C onversion)
IL	Zwischenschicht (engl. I nter L ayer)
ISC	Interkombination (engl. I nter S ystem C rossing)
LCAO	lineare Kombination von Atomorbitalen (engl. L inear C ombination of A tom i c O rb i tal s)
LED	Leuchtdiode (engl. L ight- E mitting D iode)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. L owest U noccupied M olecular O rbital)
MLCT	Metall zu Ligand Ladungstransfer (M etal-to- L igand C harge T ransfer)
OLED	organische Leuchtdiode (engl. O rganic L ight- E mitting D iode)
OS	organischer Halbleiter (engl. O rganic S emiconductor)
PHJ	planare Grenzschicht (engl. P lanar H etero J unction)
PMHJ	planare-gemischte Grenzschicht (engl. P lanar- M ixed H etero J unction)
PVC	Solarzelle (engl. P hoto V oltaic C ell)

RISC	inverse Interkombination (engl. R everse I nter S ystem C rossing)
RQE	relative Quanteneffizienz (engl. R elative Q uantum E fficiency)
SCLC	raumladungsbegrenzter Strom (engl. S pace C harge L imited C urrent)
SPQ	Singulett-Polaron-Auslöschung (engl. S inglet- P olaron- Q uenching)
SSA	Singulett-Singulett-Annihilation (engl. S inglet- S inglet- A nnihilation)
TADF	thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (engl. T hermally A ctivated D elayed- F luorescence)
TE	transversal elektrisch (engl. T ransversal E lectric)
TM	transversal magnetisch (engl. T ransversal M agnetic)
TPQ	Triplett-Polaron-Auslöschung (engl. S inglet- P olaron- Q uenching)
TTA	Triplett-Triplett-Annihilation (engl. T riplet- T riplet- A nnihilation)

Literatur

- [1] C.W. Tang und S.A. VanSlyke. „Organic electroluminescent diodes“. *Appl. Phys. Lett.* 51.12 (1987), S. 913–915.
- [2] W. Helfrich und W. G. Schneider. „Recombination Radiation in Anthracene Crystals“. *Phys. Rev. Lett.* 14 (7 1965), S. 229–231.
- [3] J. Dresner. „Double injection electroluminescence in anthracene“. *RCA Rev.* 30.2 (1969), S. 322.
- [4] D. F. Williams und M. Schadt. „A simple organic electroluminescent diode“. *Proc. IEEE* 58.3 (1970), S. 476–476.
- [5] Samsung Electronics. *Annual Report*. 2014.
- [6] OSRAM Licht Group. *Light Moves, Annual Report*. 2015.
- [7] European Comission, Joint Research Centre. *Status Report on Organic Light-Emitting Diodes (OLED)*. 2014.
- [8] S. R. Forrest. „The road to high efficiency organic light emitting devices“. *Org. Electron.* 4.2–3 (2003), S. 45–48. ISSN: 1566-1199.
- [9] Z. B. Wang u. a. „Unlocking the full potential of organic light-emitting diodes on flexible plastic“. *Nat. Photon.* 5.12 (2011), S. 753–757.
- [10] T. Baolin u. a. „Transparent organic light-emitting devices using a MoO₃/Ag/MoO₃ cathode“. *J. Appl. Phys.* 110.10 (2011), S. 104507.
- [11] A. R. Duggal u. a. „Organic light-emitting devices for illumination quality white light“. *Appl. Phys. Lett.* 80.19 (2002), S. 3470–3472.
- [12] R. C. Kwong u. a. „Current status of electrophosphorescent device stability“. *Org. Electron.* 4.2–3 (2003), S. 155–164. ISSN: 1566-1199.
- [13] J. Meyer u. a. „A strategy towards p-type doping of organic materials with HOMO levels beyond 6 eV using tungsten oxide“. *J. Mater. Chem.* 19.6 (6 2009), S. 702–705.
- [14] M. Slawinski u. a. „Electrothermal characterization of large-area organic light-emitting diodes employing finite-element simulation“. *Org. Electron.* 12.8 (2011), S. 1399–1405. ISSN: 1566-1199.
- [15] J.-W. Kang u. a. „Low roll-off of efficiency at high current density in phosphorescent organic light emitting diodes“. *Appl. Phys. Lett.* 90.22 (2007), S. 223508.
- [16] C. Féry u. a. „Physical mechanism responsible for the stretched exponential decay behavior of aging organic light-emitting diodes“. *Appl. Phys. Lett.* 87.21 (2005), S. 213502.
- [17] V. Cherpak u. a. „Efficient ‚Warm-White‘ OLEDs Based on the Phosphorescent bis-Cyclometalated iridium(III) Complex“. *J. Chem. Phys. C* 118.21 (2014), S. 11271–11278.

- [18] C. Weichsel u. a. „Organic light-emitting diodes for lighting: High color quality by controlling energy transfer processes in host-guest-systems“. *J. Appl. Phys.* 111.3 (2012), S. 033102.
- [19] H. Fu u. a. „Feeling blue? Blue phosphors for OLEDs“. *Mater. Today* 14.10 (2011), S. 472–479. ISSN: 1369–7021.
- [20] H. Ye u. a. „Pyridine-Containing Electron-Transport Materials for Highly Efficient Blue Phosphorescent OLEDs with Ultralow Operating Voltage and Reduced Efficiency Roll-Off“. *Adv. Funct. Mater.* 24.21 (2014), S. 3268–3275. ISSN: 1616–3028.
- [21] Y. Seino u. a. „High-Performance Blue Phosphorescent OLEDs Using Energy Transfer from Exciplex“. *Adv. Mater.* 26.10 (2014), S. 1612–1616. ISSN: 1521-4095.
- [22] V. Jankus u. a. „Deep Blue Exciplex Organic Light-Emitting Diodes with Enhanced Efficiency; P-type or E-type Triplet Conversion to Singlet Excitons?“ *Adv. Mater.* 25.10 (2013), S. 1455–1459. ISSN: 1521-4095.
- [23] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [24] M. Schwoerer und H. C. Wolf. *Organische Molekulare Festkörper*. Wiley-VCH, 2005.
- [25] A. Köhler und H. Bässler. *Electronic Processes in Organic Semiconductors*. Wiley-VCH, 2015.
- [26] W. Brütting. „Encyclopedia of Physics“. In: Hrsg. von R. G. Lerner und G. L. Trigg. Bd. 1. Wiley-VCH, 2005. Kap. Organic Semiconductors, S. 1866–1876.
- [27] W. Brütting und C. Adachi. *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH, 2012.
- [28] Y.-H. Niu u. a. „High-efficiency light-emitting diodes using neutral surfactants and aluminum cathode“. *Appl. Phys. Lett.* 86.8, 083504 (2005), S. 083504.
- [29] X. Niu u. a. „White polymeric light-emitting diodes with high color rendering index“. *Appl. Phys. Lett.* 89.21, 213508 (2006), S. 213508.
- [30] S. Y. Ryu u. a. „Polymeric tandem organic light-emitting diodes using a self-organized interfacial layer“. *Appl. Phys. Lett.* 92.10, 103301 (2008), S. 103301.
- [31] D. Song, S. Zhao und H. Aziz. „Modification of Exciton Lifetime by the Metal Cathode in Phosphorescent OLEDs, and Implications on Device Efficiency and Efficiency Roll-off Behavior“. *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011), S. 2311–2317.
- [32] S.-H. Eom u. a. „Low voltage and very high efficiency deep-blue phosphorescent organic light-emitting devices“. *Appl. Phys. Lett.* 93.13, 133309 (2008), S. 133309.
- [33] K. Okumoto u. a. „Green fluorescent organic light-emitting device with external quantum efficiency of nearly 10 %“. *Appl. Phys. Lett.* 89.6, 063504 (2006), S. 063504.
- [34] C. Mayr und W. Brütting. „Control of Molecular Dye Orientation in Organic Luminescent Films by the Glass Transition Temperature of the Host Material“. *Chem. Mater.* 27.8 (2015), S. 2759–2762.
- [35] M. Pope, H. P. Kallmann und P. Magnante. „Electroluminescence in Organic Crystals“. *J. Chem. Phys.* 38.8 (1963), S. 2042–2043.
- [36] S. Lee u. a. „Low Roll-Off and High Efficiency Orange Organic Light Emitting Diodes with Controlled Co-Doping of Green and Red Phosphorescent Dopants in an

- Exciplex Forming Co-Host". *Adv. Funct. Mater.* 23.33 (2013), S. 4105–4110. ISSN: 1616-3028.
- [37] Y. Kawamura u. a. „100 % phosphorescence quantum efficiency of Ir(III) complexes in organic semiconductor films". *Appl. Phys. Lett.* 86.7, 071104 (2005), S. 071104.
- [38] T. Tsuboi. „Electronic states of phosphorescent molecules Ir(ppy)₃ and PtOEP used in organic light emitting diodes". *J. Lumin.* 119–120 (2006), S. 288–292.
- [39] K.H. Drexhage. „Influence of a dielectric interface on fluorescence decay time". *J. Lumin.* 1–2 (1970), S. 693–701. ISSN: 0022-2313.
- [40] K. A. Neyts. „Simulation of light emission from thin-film microcavities". *J. Opt. Soc. Am. A* 15.4 (1998), S. 962–971.
- [41] E.M. Purcell. „Spontaneous emission probabilities at radio frequencies". *Phys. Rev.* 69 (1-2 1946), S. 681.
- [42] W. Brütting u. a. „Device efficiency of organic light-emitting diodes: Progress by improved light outcoupling". *Phys. Status Solidi A* 210.1 (2013), S. 44–65.
- [43] N. A. Reinke. „Photophysikalische Prozesse und Lichtextraktion in organischen Leuchtdioden". Dissertation. Universität Augsburg, 2008.
- [44] S. Nowy. „Understanding losses in OLEDs: optical device simulation and electrical characterization using impedance spectroscopy". Dissertation. Universität Augsburg, 2010.
- [45] J. Frischeisen. „Light extraction in organic light-emitting diodes". Dissertation. Universität Augsburg, 2011.
- [46] B. J. Scholz. „Analyse und Auskopplung von Licht aus geführten Moden in organischen Leuchtdioden". Diplomarbeit. Universität Augsburg, 2010.
- [47] T. Lampe. „Optische Simulationen von organischen Leuchtdioden". Masterarbeit. Universität Augsburg, 2015.
- [48] R. R. Chance, A. Prock und R. Silbey. „Lifetime of an emitting molecule near a partially reflecting surface". *J. Chem. Phys.* 60.7 (1974), S. 2744–2748.
- [49] R. R. Chance, A. Prock und R. Silbey. „Molecular fluorescence and energy transfer near interfaces". *Adv. Chem. Phys.* 37.1 (1978), S. 65.
- [50] W. Lukosz. „Light emission by multipole sources in thin layers. I. Radiation patterns of electric and magnetic dipoles". *J. Opt. Soc. Am.* 71.6 (1981), S. 744–754.
- [51] W. L. Barnes. „Fluorescence near interfaces: The role of photonic mode density". *J. Mod. Opt.* 45.4 (1998), S. 661–699.
- [52] J. A. E. Wasey und W. L. Barnes. „Efficiency of spontaneous emission from planar microcavities". *J. Mod. Opt.* 47.4 (2000), S. 725–741.
- [53] T. Lampe u. a. „Dependence of Phosphorescent Emitter Orientation on Deposition Technique in Doped Organic Films". *Chem. Mater.* 28.3 (2016), S. 712–715.
- [54] S. Mladenovski, S. Reineke und K. Neyts. „Measurement and simulation of exciton decay times in organic light-emitting devices with different layer structures". *Opt. Lett.* 34.9 (2009), S. 1375–1377.
- [55] M. C. Gather u. a. „Measuring the profile of the emission zone in polymeric organic light-emitting diodes". *Appl. Phys. Lett.* 94.26 (2009), S. 263301.

- [56] T. Tsutsui u. a. „Extended molecular design concept of molecular materials for electroluminescence: sublimed-dye films, molecularly doped polymers and polymers with chromophores“. *Trans. R. Soc. London, Ser. A* 355.1725 (1997), S. 801–814. ISSN: 1364-503X.
- [57] M. Pfeiffer u. a. „Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes“. *Org. Electron.* 4 (2003), S. 89–103.
- [58] J.S. Wilson u. a. „Spin-dependent exciton formation in π -conjugated compounds“. *Nature* 413 (2001), S. 828–831.
- [59] M. Segal u. a. „Excitonic singlet-triplet ratios in molecular and polymeric organic materials“. *Phys. Rev. B* 68 (7 2003), S. 075211.
- [60] M.A. Baldo u. a. „Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices“. *Nature* 395 (1998), S. 151–154.
- [61] T.D. Schmidt u. a. „Comprehensive efficiency analysis of organic light-emitting diodes featuring emitter orientation and triplet-to-singlet up-conversion“. *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013), S. 093303.
- [62] M. Kim u. a. „Stable blue thermally activated delayed fluorescent organic light-emitting diodes with three times longer lifetime than phosphorescent organic light-emitting diodes“. *Adv. Mater.* 27.15 (2015), S. 2515–2520. ISSN: 1521-4095.
- [63] C. Mayr u. a. „Efficiency Enhancement of Organic Light-Emitting Diodes Incorporating a Highly Oriented Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter“. *Adv. Funct. Mater.* 24.33 (2014), S. 5232–5239.
- [64] C. Mayr, T. D. Schmidt und W. Brütting. „High-efficiency fluorescent organic light-emitting diodes enabled by triplet-triplet annihilation and horizontal emitter orientation“. *Appl. Phys. Lett.* 105.18, 183304 (2014), S. 183304.
- [65] T. Nakagawa u. a. „Electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence generated by a spirobifluorene donor-acceptor structure“. *Chem. Commun.* 48 (77 2012), S. 9580–9582.
- [66] D. Y. Kondakov u. a. „Triplet annihilation exceeding spin statistical limit in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes“. *J. Appl. Phys.* 106.12, 124510 (2009), S. 124510.
- [67] S. Möller und S. R. Forrest. „Improved light out-coupling in organic light emitting diodes employing ordered microlens arrays“. *J. Appl. Phys.* 91.5 (2002), S. 3324–3327.
- [68] J. J. Shiang, T. J. Faircloth und Anil R. Duggal. „Experimental demonstration of increased organic light emitting device output via volumetric light scattering“. *J. Appl. Phys.* 95.5 (2004), S. 2889–2895.
- [69] S. Nowy, J. Frischeisen und W. Brütting. „Simulation based optimization of light-outcoupling in organic light-emitting diodes“. In: *Organic Light Emitting Materials and Devices XIII*. Bd. 7415. 2009, S. 74151C.
- [70] L.H. Smith u. a. „Light Out-Coupling Efficiencies of Organic Light-Emitting Diode Structures and the Effect of Photoluminescence Quantum Yield“. *Adv. Funct. Mater.* 15.11 (2005), S. 1839–1844. ISSN: 1616-3028.

- [71] T. D. Schmidt u. a. „Extracting the emitter orientation in organic light-emitting diodes from external quantum efficiency measurements“. *Appl. Phys. Lett.* 105.4, 043302 (2014), S. 043302.
- [72] M. Flämmich u. a. „Oriented phosphorescent emitters boost {OLED} efficiency“. *Org. Electron.* 12.10 (2011), S. 1663–1668. ISSN: 1566-1199.
- [73] J. Lim u. a. „Enhanced out-coupling factor of microcavity organic light-emitting devices with irregular microlens array“. *Opt. Express* 14.14 (2006), S. 6564–6571.
- [74] R. Bathelt u. a. „Light extraction from {OLEDs} for lighting applications through light scattering“. *Org. Electron.* 8.4 (2007), S. 293–299. ISSN: 1566-1199.
- [75] J.-S. Kim u. a. „Electroluminescence emission pattern of organic light-emitting diodes: Implications for device efficiency calculations“. *J. Appl. Phys.* 88.2 (2000), S. 1073–1081.
- [76] J. Frischeisen u. a. „Determination of molecular dipole orientation in doped fluorescent organic thin films by photoluminescence measurements“. *Appl. Phys. Lett.* 96.7, 073302 (2010), S. 073302.
- [77] M. J. Jurow u. a. „Understanding and predicting the orientation of heteroleptic phosphors in organic light-emitting materials“. *Nat. Mater.* 15.1 (2016), S. 85–91.
- [78] M. Kasha. „Characterization of electronic transitions in complex molecules“. *Discuss. Faraday Soc.* 9 (1950), S. 14–19.
- [79] S. Wehrmeister u. a. „Combined electrical and optical analysis of the efficiency roll-off in phosphorescent organic light-emitting diodes“. *Phys. Rev. Appl.* 3.2 (2 2015), S. 024008.
- [80] M. A. Baldo u. a. „Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence“. *Appl. Phys. Lett.* 75.1 (1999), S. 4–6.
- [81] D. F. O’Brien u. a. „Improved energy transfer in electrophosphorescent devices“. *Appl. Phys. Lett.* 74.3 (1999), S. 442–444.
- [82] Q. Wang u. a. „Highly efficient single-emitting-layer white organic light-emitting diodes with reduced efficiency roll-off“. *Appl. Phys. Lett.* 94.10, 103503 (2009), 103503.
- [83] M.A. Baldo, C. Adachi und S.R. Forrest. „Transient analysis of organic electrophosphorescence. II. Transient analysis of triplet-triplet annihilation“. *Phys. Rev. B* 62 (16 2000), S. 10967–10977.
- [84] S. Reineke, K. Walzer und K. Leo. „Triplet-exciton quenching in organic phosphorescent light-emitting diodes with Ir-based emitters“. *Phys. Rev. B* 75 (12 2007), S. 125328.
- [85] C. Murawski u. a. „Influence of Cavity Thickness and Emitter Orientation on the Efficiency Roll-Off of Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes“. *Adv. Funct. Mater.* 24.8 (2014), S. 1117–1124. ISSN: 1616-3028.
- [86] S. Reineke u. a. „Reduced efficiency roll-off in phosphorescent organic light emitting diodes by suppression of triplet-triplet annihilation“. *Appl. Phys. Lett.* 91.12, 123508 (2007). TTA, Energy Transfer, S. 125328.

- [87] Z. D. Popovic u. a. „Time-resolved fluorescence studies of degradation in tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (AlQ₃)-based organic light emitting devices (OLEDs)“. *Synth. Met.* 123.1 (2001), S. 179–181. ISSN: 0379-6779.
- [88] S. Berleb. „Raumladungsbegrenzte Ströme und Hoppingtransport in organischen Leuchtdioden aus Tris(8-hydroxyquinolin)-Aluminium (Alq₃)“. Diss. Universität Bayreuth, 2001.
- [89] R. Coehoorn u. a. „Kinetic Monte Carlo Study of the Sensitivity of OLED Efficiency and Lifetime to Materials Parameters“. *Adv. Funct. Mater.* 25.13 (2014), S. 2024–2037.
- [90] D. Song u. a. „Causes of efficiency roll-off in phosphorescent organic light emitting devices: Triplet-triplet annihilation versus triplet-polaron quenching“. *Appl. Phys. Lett.* 97.24, 243304 (2010), S. 243304.
- [91] W. Staroske u. a. „Single-Step Triplet-Triplet Annihilation: An Intrinsic Limit for the High Brightness Efficiency of Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes“. *Phys. Rev. Lett.* 98 (19 2007), S. 197402.
- [92] E.B. Namdas u. a. „Triplet exciton diffusion in *fac*-tris(2-phenylpyridine) iridium(III)-cored electroluminescent dendrimers“. *Appl. Phys. Lett.* 86.9, 091104 (2005), S. 091104.
- [93] H. van Eersel u. a. „Monte Carlo study of efficiency roll-off of phosphorescent organic light-emitting diodes: Evidence for dominant role of triplet-polaron quenching“. *Appl. Phys. Lett.* 105.14, 143303 (2014), S. 143303.
- [94] N. C. Giebink und S. R. Forrest. „Quantum efficiency roll-off at high brightness in fluorescent and phosphorescent organic light emitting diodes“. *Phys. Rev. B* 77.23 (23 2008), S. 235215.
- [95] T.D. Schmidt u. a. „Degradation induced decrease of the radiative quantum efficiency in organic light-emitting diodes“. *Appl. Phys. Lett.* 101.10, 103301 (2012), S. 103301.
- [96] Y. Sun u. a. „Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices“. *Nature* 440 (2006), S. 908–912.
- [97] S. O. Jung u. a. „A green emitting iridium(III) complex with narrow emission band and its application to phosphorescence organic light-emitting diodes (OLEDs)“. *Org. Electron.* 10.6 (2009), S. 1066–1073. ISSN: 1566-1199.
- [98] Y. Zhang und S.R. Forrest. „Triplet diffusion leads to triplet-triplet annihilation in organic phosphorescent emitters“. *Chem. Phys. Lett.* 590 (2013), S. 106–110. ISSN: 0009-2614.
- [99] G. Schwartz u. a. „Reduced efficiency roll-off in high-efficiency hybrid white organic light-emitting diodes“. *Appl. Phys. Lett.* 92.5, 053311 (2008), S. 053311.
- [100] C. Diez u. a. „Highly stable charge generation layers using caesium phosphate as n-jdopants and inserting interlayers“. *J. Appl. Phys.* 111.10, 103107 (2012), S. 103107.
- [101] T.D. Schmidt u. a. „Evidence for non-isotropic emitter orientation in a red phosphorescent organic light-emitting diode and its implications for determining the emitter’s radiative quantum efficiency“. *Appl. Phys. Lett.* 99.16 (2011), S. 163302.
- [102] P. J. W. Debye. *Polar molecules*. Chemical Catalog Company, Incorporated, 1929.

- [103] S. L. M. van Mensfoort u. a. „Hole transport in the organic small molecule material α -NPD: evidence for the presence of correlated disorder“. *J. Appl. Phys.* 107.11, 113710 (2010), S. 113710.
- [104] J. Lee u. a. „Effects of triplet energies and transporting properties of carrier transporting materials on blue phosphorescent organic light emitting devices“. *Appl. Phys. Lett.* 93.12, 123306 (2008), S. 123306.
- [105] C. Diez u. a. „Investigation of energy transfer mechanisms between two adjacent phosphorescent emission layers“. *J. Appl. Phys.* 111.11, 113102 (2012), S. 113102.
- [106] S. Reineke u. a. „White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency“. *Nature* 459.7244 (2009), S. 234–238. ISSN: 0028-0836.
- [107] G. Schwartz u. a. „Highly efficient white organic light emitting diodes comprising an interlayer to separate fluorescent and phosphorescent regions“. *Appl. Phys. Lett.* 89.8, 083509 (2006), S. 083509.
- [108] Y. Zhao u. a. „Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)/MoO₃ composite layer for efficient and stable hole injection in organic semiconductors“. *J. Appl. Phys.* 111.4, 043716 (2012), S. 043716.
- [109] M. Li u. a. „High efficiency orange-red phosphorescent organic light emitting diodes based on a Pt(II)-pyridyltriazolate complex from a structure optimized for charge balance and reduced efficiency roll-off“. *Phys. Status Solidi A* 209.1 (2012), S. 221–225. ISSN: 1862-6319.
- [110] S.-W. Liu u. a. „Charge carrier mobility of mixed-layer organic light-emitting diodes“. *Appl. Phys. Lett.* 91.14 (2007), S. 142106.
- [111] R. Meerheim u. a. „Influence of charge balance and exciton distribution on efficiency and lifetime of phosphorescent organic light-emitting devices“. *J. Appl. Phys.* 104 (2008), S. 014510.
- [112] W.C.H. Choy und H.H. Fong. „Comprehensive investigation of absolute optical properties of organic materials“. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41.15 (2008), S. 155109.
- [113] G. Horowitz, M. E. Hajlaoui und R. Hajlaoui. „Temperature and gate voltage dependence of hole mobility in polycrystalline oligothiophene thin film transistors“. *J. Appl. Phys.* 87.9 (2000), S. 4456–4463.
- [114] H. van Eersel, P. A. Bobbert und R. Coehoorn. „Kinetic Monte Carlo study of triplet-triplet annihilation in organic phosphorescent emitters“. *J. Appl. Phys.* 117.11, 115502 (2015), S. 115502.
- [115] Y. Zhang u. a. „Singlet–triplet quenching in high intensity fluorescent organic light emitting diodes“. *Chem. Phys. Lett.* 495.4–6 (2010), S. 161–165. ISSN: 0009-2614.
- [116] J. Kalinowski u. a. „Quenching effects in organic electrophosphorescence“. *Phys. Rev. B* 66 (23 2002), S. 235321.
- [117] L. Zhou u. a. „Pentacene TFT driven AM OLED displays“. *IEEE Electron Device Lett.* 26.9 (2005), S. 640–642. ISSN: 0741-3106.
- [118] R. S. Cok. „OLED display and touch screen“. US7042444 B2. 2006.
- [119] A. Sugimoto u. a. „Flexible OLED displays using plastic substrates“. *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.* 10.1 (2004), S. 107–114. ISSN: 1077-260X.

- [120] M. Mesta u. a. „Molecular-scale simulation of electroluminescence in a multilayer white organic light-emitting diode“. *Nat. Mater.* 12.7 (2013), S. 652–658.
- [121] T Förster. „Fluoreszenz Organische Verbindungen“. *Discuss. Faraday Soc.* 27.7 (1959), S. 7–17.
- [122] D. L. Dexter. „A Theory of Sensitized Luminescence in Solids“. *J. Chem. Phys.* 21.5 (1953), S. 836–850.
- [123] Y. Kawamura u. a. „Intermolecular Interaction and a Concentration-Quenching Mechanism of Phosphorescent Ir(III) Complexes in a Solid Film“. *Phys. Rev. Lett.* 96 (1 2006), S. 017404.
- [124] J. C. Ribierre u. a. „Triplet Exciton Diffusion and Phosphorescence Quenching in Iridium(III)-Centered Dendrimers“. *Phys. Rev. Lett.* 100 (1 2008), S. 017402.
- [125] M.A. Baldo, M.E. Thompson und S.R. Forrest. „High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer“. *Nature* 43 (2000), S. 750–753.
- [126] M.A. Baldo u. a. „Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film“. *Phys. Rev. B* 60 (20 1999), S. 14422–14428.
- [127] Adolf Fick. „Über diffusion“. *Ann. Phys.* 170.1 (1855), S. 59–86.
- [128] S. Chandrasekhar. „Stochastic Problems in Physics and Astronomy“. *Rev. Mod. Phys.* 15 (1 1943), S. 1–89.
- [129] R. C. Powell und Z. G. Soos. „Singlet exciton energy transfer in organic solids“. *J. Lumin.* 11.1 (1975), S. 1–45. ISSN: 0022-2313.
- [130] J. Wünsche u. a. „Measurement of triplet exciton diffusion in organic light-emitting diodes“. *Phys. Rev. B* 81.24 (24 2010), S. 245201.
- [131] G. Schwartz u. a. „Triplet Harvesting in Hybrid White Organic Light-Emitting Diodes“. *Adv. Funct. Mater.* 19.9 (2009), S. 1319–1333. ISSN: 1616-3028.
- [132] S. Reineke und M. Baldo. „Room temperature triplet state spectroscopy of organic semiconductors“. *Sci. Rep.* 4.3797 (2014), S. 1–8.
- [133] R. R. Lunt u. a. „Exciton diffusion lengths of organic semiconductor thin films measured by spectrally resolved photoluminescence quenching“. *J. Appl. Phys.* 105.5, 053711 (2009), S. 053711.
- [134] M.A. Baldo und S.R. Forrest. „Transient analysis of organic electrophosphorescence: I. Transient analysis of triplet energy transfer“. *Phys. Rev. B* 62 (16 2000), S. 10958–10966.
- [135] *TMM004 Datenblatt*. Merck KGaA. Darmstadt.
- [136] H. Kanno u. a. „High Efficiency Stacked Organic Light-Emitting Diodes Employing Li₂O as a Connecting Layer“. *Jpn. J. Appl. Phys.* 45.12 (2006), S. 9219.
- [137] K. Wang u. a. „High-Performance Red, Green, and Blue Electroluminescent Devices Based on Blue Emitters with Small Singlet–Triplet Splitting and Ambipolar Transport Property“. *Adv. Funct. Mater.* 23.21 (2013), S. 2672–2680. ISSN: 1616-3028.
- [138] G. Schmid u. a. „Fluorinated Copper(I) Carboxylates as Advanced Tunable p-Dopants for Organic Light-Emitting Diodes“. *Adv. Mater.* 26.6 (2014), S. 878–885. ISSN: 1521-4095.

- [139] F. Lindla u. a. „Highly efficient yellow organic light emitting diode based on a layer-cross faded emission layer allowing easy color tuning“. *Appl. Phys. Lett.* 95.21 (2009), S. 213305.
- [140] T. D. Nguyen u. a. „Magnetoresistance in [small pi]-conjugated organic sandwich devices with varying hyperfine and spin-orbit coupling strengths, and varying dopant concentrations“. *J. Mater. Chem.* 17 (19 2007), S. 1995–2001.
- [141] H. Báessler. „Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study“. *Phys. Status Solidi B* 175.1 (1993), S. 15–56. ISSN: 1521-3951.
- [142] H. van Eersel. „Device physics of organic light-emitting diodes: interplay between charges and excitons“. Dissertation. Eindhoven University of Technology, 2015.
- [143] J. J. M. van der Holst u. a. „Electron-hole recombination in disordered organic semiconductors: Validity of the Langevin formula“. *Phys. Rev. B* 80.23 (23 2009), S. 235202.
- [144] J. J. M. van der Holst u. a. „Monte Carlo study of charge transport in organic sandwich-type single-carrier devices: Effects of Coulomb interactions“. *Phys. Rev. B* 83.8 (8 2011), S. 085206.
- [145] M. Pope und C. E. Swenberg. *Electronic processes in organic crystals and polymers*. Oxford University Press, 1999.
- [146] A. Miller und E. Abrahams. „Impurity Conduction at Low Concentrations“. *Phys. Rev.* 120.3 (3 1960), S. 745–755.
- [147] O. Rubel u. a. „Concentration dependence of the hopping mobility in disordered organic solids“. *Phys. Rev. B* 69.1 (1 2004), S. 014206.
- [148] B. A. Gregg, J. Sprague und M. W. Peterson. „Long-Range Singlet Energy Transfer in Perylene Bis(phenethylimide) Films“. *J. Phys. Chem. B* 101.27 (1997), S. 5362–5369.
- [149] S. Hofmann u. a. „Singlet exciton diffusion length in organic light-emitting diodes“. *Phys. Rev. B* 85.24 (24 2012), S. 245209.
- [150] D.-G. Ha, J.-J. Kim und M. A. Baldo. „Link between hopping models and percolation scaling laws for charge transport in mixtures of small molecules“. *AIP Advances* 6.4, 045221 (2016), S. 045221.
- [151] M. Sahimi. *Applications of percolation theory*. CRC Press, 1994.
- [152] W. D. Gill. „Drift mobilities in amorphous charge-transfer complexes of trinitrofluorenone and poly-n-vinylcarbazole“. *J. Appl. Phys.* 43.12 (1972), S. 5033–5040.
- [153] S. J. Santos Lemus und J. Hirsch. „Hole transport in isopropyl carbazole-polycarbonate mixtures“. *Philos. Mag. Part B* 53.1 (1986), S. 25–39.
- [154] M. Reghu u. a. „Transport in polyaniline networks near the percolation threshold“. *Phys. Rev. B* 50.19 (19 1994), S. 13931–13941.
- [155] B. Sixou u. a. „Electronic conduction in polyaniline-polyethylene oxide and polyaniline-Nafion blends: Relation to morphology and protonation level“. *Phys. Rev. B* 56.8 (8 1997), S. 4604–4613.
- [156] K. Vakhshouri u. a. „Effect of Miscibility and Percolation on Electron Transport in Amorphous Poly(3-Hexylthiophene)/Phenyl-C₆₁-siButyric Acid Methyl Ester Blends“. *Phys. Rev. Lett.* 108.2 (2 2012), S. 026601.

- [157] L. M. Leung u. a. „Organic polymer thick film light emitting diodes (PTF-OLED)“. *Displays* 21.5 (2000), S. 199–201. ISSN: 0141-9382.
- [158] M. Kemerink u. a. „On the width of the recombination zone in ambipolar organic field effect transistors“. *Appl. Phys. Lett.* 93.3 (2008), S. 033312.
- [159] S. Reineke u. a. „Highly efficient, dual state emission from an organic semiconductor“. *Appl. Phys. Lett.* 103.9 (2013), S. 093302.
- [160] *Simultaneous fluorescence and phosphorescence from organic molecules*. 2015, S. 1–3.
- [161] C.-L. Ho u. a. „A Multifunctional Iridium-Carbazolyl Orange Phosphor for High-Performance Two-Element WOLED Exploiting Exciton-Managed Fluorescence/Phosphorescence“. *Adv. Funct. Mater.* 18.6 (2008), S. 928–937. ISSN: 1616-3028.
- [162] D. Zhang u. a. „Highly efficient and color-stable hybrid warm white organic light-emitting diodes using a blue material with thermally activated delayed fluorescence“. *J. Mater. Chem. C* 2.38 (38 2014), S. 8191–8197.
- [163] C. L. Mulder u. a. „Saturated and efficient blue phosphorescent organic light emitting devices with Lambertian angular emission“. *Appl. Phys. Lett.* 90.21 (2007), S. 211109.
- [164] G. Cheng u. a. „Improved efficiency for white organic light-emitting devices based on phosphor sensitized fluorescence“. *Appl. Phys. Lett.* 88.8 (2006), S. 083512.
- [165] W.-Y. Hung u. a. „The first tandem, all-excimer-based WOLED“. *Sci. Rep.* 4 (2014), S. 5161.
- [166] K. Vandewal. „Interfacial Charge Transfer States in Condensed Phase Systems“. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 67.1 (2016), S. 113–133.
- [167] F. Höhnle. „Spektroskopische Untersuchungen von molekularen Exziplezen“. Bachelorarbeit. Universität Augsburg, 2016.
- [168] C. W. Tang. „Two-layer organic photovoltaic cell“. *Appl. Phys. Lett.* 48.2 (1986), S. 183–185.
- [169] S. A. Jenekhe. „Excited-state complexes of conjugated polymers“. *Adv. Mater.* 7.3 (1995), S. 309–311. ISSN: 1521-4095.
- [170] A.C. Morteani u. a. „Barrier-Free Electron–Hole Capture in Polymer Blend Heterojunction Light-Emitting Diodes“. *Adv. Mater.* 15.20 (2003), S. 1708–1712. ISSN: 1521-4095.
- [171] A. J. Ward u. a. „The Impact of Driving Force on Electron Transfer Rates in Photovoltaic Donor–Acceptor Blends“. *Adv. Mater.* 27.15 (2015), S. 2496–2500. ISSN: 1521-4095.
- [172] A. Weller. „Photoinduced Electron Transfer in Solution: Excimer and Radical Ion Pair Formation Free Enthalpies and their Solvent Dependence“. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 133.1 (1982), S. 93–98.
- [173] M. Gordon. *The excimer*. Elsevier, 2012.
- [174] D. V. Konarev u. a. „Donor-acceptor complexes of fullerene C60 with organic and organometallic donors“. *J. Mater. Chem.* 10.1 (4 2000), S. 803–818.
- [175] B. Yang u. a. „Impact of Electron Delocalization on the Nature of the Charge-Transfer States in Model Pentacene/C60 Interfaces: A Density Functional Theory Study“. *J. Phys. Chem. C* 118.48 (2014), S. 27648–27656.

- [176] R. Scholz u. a. „Quantifying charge transfer energies at donor–acceptor interfaces in small-molecule solar cells with constrained DFTB and spectroscopic methods“. *J. Phys. Condens. Matter* 25.47 (2013), S. 473201.
- [177] M. Elstner u. a. „Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties“. *Phys. Rev. B* 58.11 (11 1998), S. 7260–7268.
- [178] T. Naujoks. „Basic Analysis of Exciplexes for the Utilization in Organic Light-Emitting Diodes“. Bachelorarbeit. Universität Augsburg, 2015.
- [179] L. Goris u. a. „Absorption phenomena in organic thin films for solar cell applications investigated by photothermal deflection spectroscopy“. *J. Mater. Sci.* 40.6 (2005), S. 1413–1418. ISSN: 1573-4803.
- [180] K. Vandewal u. a. „Efficient charge generation by relaxed charge-transfer states at organic interfaces“. *Nat. Mater.* 13.1 (2014), S. 63–68.
- [181] A. N. Bartynski u. a. „Organic Solar Cells with Open Circuit Voltage over 1.25 V Employing Tetraphenyldibenzoperiflanthene as the Acceptor“. *J. Phys. Chem. C* 120.34 (2016), S. 19027–19034.
- [182] S. Grob u. a. „Solvent vapor annealing on perylene-based organic solar cells“. *J. Mater. Chem. A* 3 (30 2015), S. 15700–15709.
- [183] K. Vandewal u. a. „Relating the open-circuit voltage to interface molecular properties of donor:acceptor bulk heterojunction solar cells“. *Phys. Rev. B* 81.45 (12 2010), S. 125204.
- [184] A. C. Morteani, R. H. Friend und C. Silva. „Endothermic exciplex–exciton energy-transfer in a blue-emitting polymeric heterojunction system“. *Chem. Phys. Lett.* 391.1–3 (2004), S. 81–84. ISSN: 0009-2614.
- [185] A. C. Morteani u. a. „Exciton Regeneration at Polymeric Semiconductor Heterojunctions“. *Phys. Rev. Lett.* 92.24 (24 2004), S. 247402.
- [186] K. Goushi und C. Adachi. „Efficient organic light-emitting diodes through up-conversion from triplet to singlet excited states of exciplexes“. *Appl. Phys. Lett.* 101.2, 023306 (2012), S. 023306.
- [187] A. A. Bakulin u. a. „The Role of Driving Energy and Delocalized States for Charge Separation in Organic Semiconductors“. *Science* 335.6074 (2012), S. 1340–1344. ISSN: 0036-8075.
- [188] A. A. Paraecattil und N. Banerji. „Charge Separation Pathways in a Highly Efficient Polymer: Fullerene Solar Cell Material“. *J. Am. Chem. Soc.* 136.4 (2014), S. 1472–1482.
- [189] H. Tanaka u. a. „Efficient green thermally activated delayed fluorescence (TADF) from a phenoxazine-triphenyltriazine (PXZ-TRZ) derivative“. *Chem. Commun.* 48.93 (93 2012), S. 11392–11394.
- [190] T. Hatakeyama u. a. „Ultrapure Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules: Efficient HOMO–LUMO Separation by the Multiple Resonance Effect“. *Adv. Mater.* 28.14 (2016), S. 2777–2781. ISSN: 1521-4095.

- [191] T. Cheng u. a. „Understanding the Control of Singlet-Triplet Splitting for Organic Exciton Manipulating: A Combined Theoretical and Experimental Approach“. *Scientific Reports* 5.10923 (2015), S. 1–11.
- [192] S. Youn Lee u. a. „High-efficiency organic light-emitting diodes utilizing thermally activated delayed fluorescence from triazine-based donor–acceptor hybrid molecules“. *Appl. Phys. Lett.* 101.9, 093306 (2012), S. 093306.
- [193] A. Endo u. a. „Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes“. *Appl. Phys. Lett.* 98.8 (2011), S. 083302.
- [194] X.-K. Liu u. a. „Prediction and Design of Efficient Exciplex Emitters for High-Efficiency, Thermally Activated Delayed-Fluorescence Organic Light-Emitting Diodes“. *Adv. Mater.* 27.14 (2015), S. 2378–2383. ISSN: 1521-4095.
- [195] K. Goushi u. a. „Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion“. *Nat. Photonics* 6.4 (2012), S. 1749–4885.
- [196] N. Chopra u. a. „High efficiency blue phosphorescent organic light-emitting device“. *Appl. Phys. Lett.* 93.14 (2008), S. 143307.
- [197] Y. Kuwabara u. a. „Thermally stable multilayered organic electroluminescent devices using novel starburst molecules, 4,4',4''-Tri(N-carbazolyl)triphenylamine (TC-TA) and 4,4',4''-Tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine (m-MTDATA), as hole-transport materials“. *Adv. Mater.* 6.9 (1994), S. 677–679. ISSN: 1521-4095.
- [198] D. Y. Kondakov. „Voltammetric study of Bphen electron-transport layer in contact with LiF/Al cathode in organic light-emitting diodes“. *J. Appl. Phys.* 99.2 (2006), S. 024901.
- [199] P. I. Djurovich u. a. „Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors“. *Org. Electron.* 10.3 (2009), S. 515–520. ISSN: 1566-1199.
- [200] Y.-S. Park u. a. „Exciplex-Forming Co-host for Organic Light-Emitting Diodes with Ultimate Efficiency“. *Adv. Funct. Mater.* 23.39 (2013), S. 4914–4920. ISSN: 1616-3028.
- [201] G. He u. a. „Very high-efficiency and low voltage phosphorescent organic light-emitting diodes based on a p-i-n junction“. *J. Appl. Phys.* 95.10 (2004), S. 5773–5777.
- [202] J.-H. Lee u. a. „A high performance inverted organic light emitting diode using an electron transporting material with low energy barrier for electron injection“. *Org. Electron.* 12.11 (2011), S. 1763–1767. ISSN: 1566-1199.
- [203] K. Goushi und C. Adachi. „Delayed fluorescence by reverse intersystem crossing and application to organic light-emitting diodes“. In: *2012 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO)*. 2012, S. 1–2.
- [204] Y. Shirota u. a. „Multilayered organic electroluminescent device using a novel starburst molecule, 4,4',4''-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine, as a hole transport material“. *Appl. Phys. Lett.* 65.7 (1994), S. 807–809.
- [205] S.-J. Yoo und J.-J. Kim. „Charge Transport in Electrically Doped Amorphous Organic Semiconductors“. *Macromol. Rapid Commun.* 36.11 (2015), S. 984–1000. ISSN: 1521-3927.

- [206] D. Wang u. a. „Highly efficient green organic light-emitting diodes from single exciplex emission“. *Appl. Phys. Lett.* 92.5 (2008), S. 053304.
- [207] W. Song und J. Y. Lee. „Light emission mechanism of mixed host organic light-emitting diodes“. *Appl. Phys. Lett.* 106.12, 123306 (2015), S. 123306.
- [208] D.-Y. Zhou u. a. „Host to Guest Energy Transfer Mechanism in Phosphorescent and Fluorescent Organic Light-Emitting Devices Utilizing Exciplex-Forming Hosts“. *J. Phys. Chem. C* 118.41 (2014), S. 24006–24012.
- [209] B. Zhao u. a. „Highly efficient tandem full exciplex orange and warm white {OLEDs} based on thermally activated delayed fluorescence mechanism“. *Org. Electron.* 17 (2015), S. 15–21. ISSN: 1566-1199.
- [210] W. Chang u. a. „Spin-dependent charge transfer state design rules in organic photovoltaics“. *Nat. Commun.* 6.6415 (2015), S. 1–6.
- [211] X.-K. Liu u. a. „Nearly 100% Triplet Harvesting in Conventional Fluorescent Dopant-Based Organic Light-Emitting Devices Through Energy Transfer from Exciplex“. *Adv. Mater.* 27.12 (2015), S. 2025–2030. ISSN: 1521-4095.
- [212] W.-Y. Hung u. a. „Highly Efficient Bilayer Interface Exciplex For Yellow Organic Light-Emitting Diode“. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5.15 (2013), S. 6826–6831.
- [213] M. Y. Wong u. a. „Deep-blue thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters for light-emitting electrochemical cells (LEECs)“. *J. Mater. Chem. C* 5 (2017), S. 1699–1705.
- [214] C. Baleizão und M. N. Berberan-Santos. „Thermally activated delayed fluorescence as a cycling process between excited singlet and triplet states: Application to the fullerenes“. *J. Chem. Phys.* 126.20, 204510 (2007), S. 204510.
- [215] D. Graves u. a. „Photophysical Investigation of the Thermally Activated Delayed Emission from Films of m-MTDATA:PBD Exciplex“. *Adv. Funct. Mater.* 24.16 (2014), S. 2343–2351. ISSN: 1616-3028.
- [216] F. B. Dias u. a. „The Role of Local Triplet Excited States and D-A Relative Orientation in Thermally Activated Delayed Fluorescence: Photophysics and Devices“. *Adv. Sci.* 3.12 (2016), S. 1600080. ISSN: 2198-3844.
- [217] S.-J. Su u. a. „Highly Efficient Organic Blue-and White-Light-Emitting Devices Having a Carrier- and Exciton-Confining Structure for Reduced Efficiency Roll-Off“. *Adv. Mater.* 20.21 (2008), S. 4189–4194. ISSN: 1521-4095.
- [218] S. Hofmann, K. Leo und M. C. Peter, Hrsg. *Triplet Harvesting in White Organic Light-Emitting Diodes*. Bd. 1629. New York, USA: Cambridge University Press, Jan. 2014.
- [219] B. Liu u. a. „Regulating charges and excitons in simplified hybrid white organic light-emitting diodes: The key role of concentration in single dopant host-guest systems“. *Org. Electron.* 15.10 (2014), S. 2616–2623. ISSN: 1566-1199.
- [220] H. Lee, H. Ahn und C. Lee. „Device characteristics of blue phosphorescent organic light-emitting diodes depending on the electron transport materials“. *J. Inf. Disp.* 12.4 (2011), S. 219–222.

- [221] J.-H. Lee u. a. „An Exciplex Forming Host for Highly Efficient Blue Organic Light Emitting Diodes with Low Driving Voltage“. *Adv. Funct. Mater.* 25.3 (2015), S. 361–366. ISSN: 1616-3028.
- [222] T. D. Schmidt. „Photophysics of organic light-emitting diodes - Device efficiency and degradation processes“. Diss. Universität Augsburg, 2013.
- [223] V. Malytskyi u. a. „Thiophene-based push-pull chromophores for small molecule organic solar cells (SMOSCs)“. *RSC Adv.* 5.1 (1 2015), S. 354–397.
- [224] J. Kalinowski u. a. „Unusual disparity in electroluminescence and photoluminescence spectra of vacuum-evaporated films of 1,1-bis ((di-4-tolylamino) phenyl) cyclohexane“. *Appl. Phys. Lett.* 76.17 (2000), S. 2352–2354.
- [225] S. Yang und M. Jiang. „White light generation combining emissions from exciplex, excimer and electromer in TAPC-based organic light-emitting diodes“. *Chem. Phys. Lett.* 484.1–3 (2009), S. 54–58. ISSN: 0009-2614.
- [226] P. R. Boyce. *Human factors in lighting*. CRC Press, 2014.
- [227] T. Kirchartz u. a. „Recombination via tail states in polythiophene:fullerene solar cells“. *Phys. Rev. B* 83.11 (11 2011), S. 115209.
- [228] C. Murawski, K. Leo und M.C. Gather. „Efficiency Roll-Off in Organic Light-Emitting Diodes“. *Adv. Mater.* 25.47 (2013), S. 6801–6827. ISSN: 1521-4095.
- [229] Konferenz der Fachbereiche Physik. *Gute wissenschaftliche Praxis bei wissenschaftlichen Qualifikationsarbeiten in der Physik*. Mai 2016.
- [230] S. Wehrmeister. „Analyse der Quanteneffizienz organischer Farbstoffe mittels zeit-aufgelöster Spektroskopie“. Masterarbeit. Universität Augsburg, 2013.
- [231] J. M. Zwermann. „Untersuchungen zu Energieübertragsprozessen zwischen zwei benachbarten phosphoreszenten Emittern in organischen Leuchtdioden“. Bachelorarbeit. Universität Augsburg, 2014.

Eigenständigkeit und Beteiligung Dritter

Ich, Sebastian WEHRMEISTER, erkläre hiermit die eigenständige Erarbeitung der Dissertation, mit dem Titel „Zeitaufgelöste optische Spektroskopie zur Effizienzsteigerung organischer Leuchtdioden“, sowie der darin präsentierten Arbeit. In Anlehnung an die Empfehlung der Konferenz der Fachbereiche Physik vom 18. Mai 2016, soll hier auf die Beteiligung Dritter eingegangen werden.[229] Besonderheiten zu Textabschnitten, Messdaten oder Berechnungen sind hierbei in der Reihenfolge des Auftretens aufgeführt:

- Das einführende Kapitel 2 ist angelehnt an die von dem Autor erstellte Masterarbeit aus dem Jahr 2013.[230] Es kann somit als Ergänzung, Anpassung oder Vertiefung bereits behandelter Themen verstanden werden. Weiterhin wurde die zu Beginn genannte Literatur verwendet.
- Alle in Kapitel 3 untersuchten elektrischen Bauteile wurden von OSRAM OLED GmbH, im Rahmen eines Projektvertrages zur Verfügung gestellt. Die Bestimmung der Schichtdicken wurden von M.Sc. Tobias HERO und Dr. Andreas F. RAUSCH durchgeführt. Die EL-PL-Experimente wurden bereits im Rahmen der Masterarbeit des Autors durchgeführt, das theoretische Fundament wurde jedoch während der Promotion entwickelt.[230] Die optischen Proben zur Bestimmung der Anisotropie wurden vom Autor an der Universität Augsburg gefertigt. Die entsprechenden Orientierungsmessungen und Analysen hat M.Sc. Thomas LAMPE durchgeführt. Dipl.-Phys. Lars JÄGER untersuchte die OLEDs mittels Impedanzspektroskopie und gewann somit wertvolle Informationen zur Untermauerung der verwendeten SCLC-Theorie. Weiterhin waren alle aufgeführten Mitautoren durch konstruktive Diskussionen an der Entstehung von [79] beteiligt. Abschnitt I der Supplementary Information wurde von Dr. Tobias D. SCHMIDT und Dipl.-Phys. Lars JÄGER erstellt.
- Die OLEDs zur Untersuchung des Energietransfers in Kapitel 4 wurden von OSRAM OLED GmbH zur Verfügung gestellt. Die Schichtdicken wurden abermals von M.Sc. Tobias HERO und Dr. Andreas F. RAUSCH bestimmt. Erste Experimente wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von B.Sc. Johannes M. ZWERMANN [231] an den in [105] vorgestellten Proben durchgeführt. Die Betreuung sowie die Messung der Daten übernahm der Autor dieser Arbeit. Die hierbei gemachten Beobachtungen wurden in dieser Arbeit nicht verwendet, dienten jedoch als Diskussionsgrundlage. Dr. Tobias D. SCHMIDT unterstützte besonders im Anfangsstadium der Untersuchungen mit hilfreichen Diskussionen. Die kinetischen Monte Carlo Simulationen mit bumblebeeTM wurden durch tiefgehende Diskussionen mit M.Sc. Thomas LAMPE, Dr. Harm VAN EERSEL und Prof. Dr. Reinder COELHOORN optimiert. Letzterer ist auch Urheber der mathematischen Behandlung in Abschnitt 4.4.5 welche von Dr. Harm VAN EERSEL grafisch aufbereitet wurden (vergl. Abbildung 4.24 und 4.34).

- Die in Kapitel 5 gezeigten Untersuchungen von Exziplexen in organischen Leuchtdioden wurden zu großen Teilen im Rahmen zweier Bachelorarbeiten durchgeführt.[167, 178] Während der Betreuung von B.Sc. Tassilo NAUJOKS lag der Fokus auf TCTA/BPhen. Bei B.Sc. Felix HÖHNLE hingegen wurde die Betrachtung auf m-MTDATA/BPhen, TAPC/BPhen und TAPC/3TPYMB ausgeweitet. Die entsprechenden Proben wurden von diesen beiden Studenten nach Abschnitt 2.3 hergestellt und vermessen. Die hierzu nötigen Streak-Kamera-Experimente wurden vom Autor dieser Arbeit durchgeführt. Die Modellanalyse der Ellipsometermessungen wurden von Marius GEBHARDT durchgeführt. Bei den Winkelmessungen und ihrer Auswertung hatten M.Sc. Thomas ZECHEL und M.Sc. Thomas LAMPE großen Einfluss.

Danksagung

Zu guter Letzt möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Entstehung dieser Arbeit unterstützt haben. Besonderer Dank gilt:

- **Prof. Dr. Wolfgang BRÜTTING** für die hervorragende Betreuung und das mir entgegengebrachte Vertrauen. Seine fachliche Kompetenz und das freundliche Klima ermöglichten viele aufschlussreiche Diskussionen. Durch das stets korrekte und angenehme Miteinander fühlte ich mich immer gut aufgehoben in seiner Arbeitsgruppe.
- **Prof. Dr. Henning HÖPPE** für seine Bereitschaft, das Zweitgutachten zu dieser Arbeit anzufertigen.
- dem aktuellen und ehemaligen Lehrstuhlinhaber **Prof. Dr. Manfred ALBRECHT** und **Prof. Dr. Bernd STRITZKER** für die Aufnahme an ihrem Lehrstuhl.
- **M.Sc. Thomas LAMPE**, der mit zahlreichen Diskussionen und seiner Expertise im technischen Bereich maßgeblich an den Resultaten zur Exzitonendiffusion beteiligt ist. Auch bei den Winkelmessungen an den Exziplexen hat er, zusammen mit **M.Sc. Thomas ZECHEL**, maßgeblichen Anteil.
- meinen (ehemaligen) Kollegen **Dr. Tobias D. SCHMIDT**, **M.Sc. Alexander HOFMANN**, **Dipl.-Phys. Lars JÄGER**, **M.Sc. Theresa LINDERL**, **M.Sc. Eduard MEISTER**, **Dr. Ulrich HÖRMANN**, **Dr. Julia KRAUS**, **Dr. Stefan GROB**, **Dipl. Phys. Bert SCHOLZ** und **Dr. Mark GRUBER** für das gute Arbeitsklima und die stets hilfsbereite Zusammenarbeit. Der Gruppenzusammenhalt und die gegenseitige Unterstützung in allen Bereichen ermöglichte erst das produktive Arbeiten. Die konstruktiven Diskussionen stellten die Grundlage bei der Erarbeitung zahlreicher Aspekte dieser Arbeit dar. Die gelegentliche fachfremde Ablenkung sorgte für ein entspanntes Miteinander und half enorm nicht die Motivation zu verlieren.
- unseren (ehemaligen) Kooperationspartnern bei OSRAM OLED GmbH **M.Sc. Tobias HERO**, **Dr. Andreas F. RAUSCH**, **Dr. Thomas WEHLUS** und **Dr. Thilo C. G. REUSCH**. Die zahlreichen Projekttreffen fanden ausnahmslos in freundlicher und entspannter Atmosphäre statt. Die Zusammenarbeit war stets hervorragend.
- **Dr. Siebe VAN MENSFOORT**, **Dr. Harm VAN EERSEL** und **Prof. Dr. Reinder COEHOORN** für konstruktive Diskussionen. Ihr Verständnis von bumblebee™ half ungemein bei der Betrachtung der Diffusionsprozesse. Erneut sei hier hervorzuheben, dass die Lösung der Diffusionsgleichung freundlicher Weise von **Prof. Dr. Reinder COEHOORN** zur Verfügung gestellt wurde.

- den weiteren Mitarbeitern am Lehrstuhl. Die Techniker um **Wolfgang REIBER**, **Birgit KNOBLICH** und **Olga Lik** haben mit ihrer Arbeit großen Anteil am reibungslosen Betrieb des Lehrstuhls. Weiterer Dank gilt den Sekretärinnen **Maria FUSO**, **Bettina Schestak**, **Christine SCHÄFER** und **Claudia LÖFFLATH**. Dank ihrer Unterstützung konnten so manche Ärgernisse mit der Verwaltung aus dem Weg geräumt werden.
- allen Mitarbeitern der **feinmechanischen Werkstatt** für die unkomplizierte Anfertigung benötigter Bauteile. Ihre freundlicher Rat half ungemein bei der Erstellung komplizierter CAD-Zeichnungen.
- den verschiedenen Projektträgern, die mit ihrer Finanzierung diese Arbeit erst ermöglicht haben. Zu nennen sind hier vor allem das **Bundesministerium für Bildung und Forschung** sowie die **Deutsche Forschungsgesellschaft**.
- meiner **Familie** die mich, sowohl im Studium als auch während der Promotion, in allen Bereichen unterstützt hat. Besonders sei hier auch mein Onkel und mein Opa angemerkt, die das Ende dieses Lebensabschnitts leider nicht mehr miterleben können.
- meiner Partnerin **Biggi** die mich stets fördert und fordert. Mit dir wird es nie langweilig! Danke für deine Geduld und Wärme. Ich liebe dich.